

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 977**

51 Int. Cl.:
C08G 63/00
C08K 5/49

(2006.01)

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09728107 .5**
96 Fecha de presentación: **26.03.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2268699**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2011**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN EN ESTADO SÓLIDO PARA POLIÉSTER CON
COMPUESTOS DE ÁCIDO FOSFÍNICO.**

30 Prioridad:
03.04.2008 US 72909 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.12.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
ODORISIO, Paul Angelo;
ANDREWS, Stephen Mark;
THOMPSON, Thomas Friend;
WU, Si;
THANKI, Paragkumar Nathalal;
RANE, Deepak M.;
JOSEPH, Delina y
WANG, Jianzhao

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

ES 2 370 977 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de polimerización en estado sólido para poliéster con compuestos de ácido fosfínico

La invención se refiere a un método para la polimerización en estado sólido (SSP) de poliésteres, en particular poli(tereftalato de etileno), método que comprende emplear ciertos compuestos de ácido fosfínico en la preparación de los poliésteres.

Antecedentes

Los poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) se preparan industrialmente en un procedimiento bifásico. La primera fase en la preparación de PET implica la esterificación directa de ácido tereftálico con etilenglicol o alternativamente la transesterificación de un tereftalato de dialquilo C₁-C₄ con etilenglicol para formar un precondensado de bajo peso molecular. En una segunda fase, el precondensado se policondensa para formar poli(tereftalato de etileno) de alto peso molecular. Ambas fases emplean típicamente aceleración catalítica.

Dependiendo del uso final del poliéster, se emplea una etapa de polimerización en estado sólido (SSP) adicional para llegar al aumento de viscosidad o peso molecular deseado. Los poliésteres de acuerdo con esta invención se someten a polimerización en estado sólido.

Se han propuesto numerosos compuestos como catalizadores de esterificación, transesterificación o policondensación. La elección del catalizador afecta al color, la resistencia y las propiedades de procesamiento del producto final. La elección del catalizador afecta, por ejemplo, a la cantidad de generación de aldehídos. La elección del catalizador también controla la selectividad de la reacción y afecta a la cantidad de impurezas formadas, tales como dietilenglicol, oligómeros cíclicos y grupos extremos ácido carboxílico.

La elección del catalizador también afecta al tiempo requerido para alcanzar un aumento de viscosidad o peso molecular deseado en la etapa de polimerización en estado sólido. Verbigracia, se sabe que los poliésteres catalizados con titanato exhiben velocidades de SSP relativamente lentas en comparación con, por ejemplo, poliésteres catalizados con antimonio. No obstante, los catalizadores de titanato son valorados por la industria de los poliésteres debido a que proporcionan velocidades de policondensación rápidas a bajos niveles. El valor de ciertos catalizadores en la industria se mejoraría si pudieran vencerse sus desventajas.

JP2002293909 y JP2002249566 se dirigen a un método para producir poliéster.

La Pat. de EE. UU. N° 7.205.379 divulga un procedimiento para la preparación de un poliéster estabilizado que es bajo en la generación de aldehídos.

La Pat. de EE. UU. N° 5.981.690 muestra poli(arilatos de alquilenos) que se preparan usando una solución de catalizador de titanato orgánico-ligando que contiene silicatos y/o zirconatos orgánicos y, preferiblemente, ciertos compuestos de fósforo.

U.S. 5.453.479 de dirige a nuevos catalizadores de poliesterificación que comprenden un componente de fósforo y un componente de titanio que son útiles para preparar combinaciones mejoradas de resinas de poliéster y policarbonato.

GB1338091 se dirige a la producción de poliésteres altamente poliméricos de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alcoholes dihidroxilados.

La solicitud de EE. UU. publicada N° 2005/0239929 muestra un poliéster que puede producirse sustancialmente sin usar un compuesto de antimonio como un catalizador de policondensación.

Se ha encontrado ahora que cuando se emplean ciertos catalizadores metálicos en las etapas de esterificación o transesterificación o policondensación de preparación de un poliéster, la presencia de ciertos compuestos de fosfinato proporciona un aumento del peso molecular, o incremento de la viscosidad, superior durante una etapa de SSP subsiguiente. Esto es, se incrementa la velocidad de SSP. El poliéster de alta viscosidad obtenido también tiene alto brillo y bajo color amarillo y exhibe poca formación de aldehídos durante el procesamiento en estado fundido.

De acuerdo con JP2006188690, la velocidad de SSP se incrementa mediante la adición de compuestos de fósforo.

Sumario

Se divulga un método para la preparación de un poliéster, método que comprende

en una primera etapa, hacer reaccionar un ácido dicarboxílico o un diéster dicarboxílico C₁-C₄ con un diol a una temperatura y presión adecuadas para efectuar la esterificación o transesterificación para preparar un precondensado y

- 5 en una segunda etapa, hacer reaccionar el precondensado para efectuar policondensación a una temperatura y presión adecuadas para preparar un poliéster de alto peso molecular y

en una tercera etapa, incrementar adicionalmente el peso molecular y la viscosidad del poliéster bajo condiciones de polimerización en estado sólido de una temperatura y presión adecuadas,

en el que un catalizador metálico se añade en uno o más puntos

- 10 antes de, al comienzo de o durante la primera etapa o

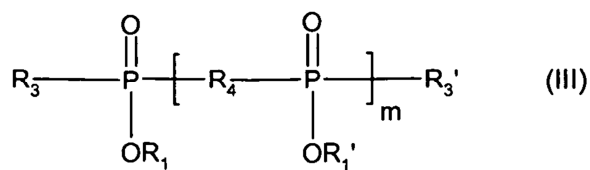
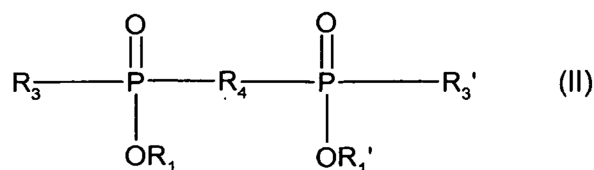
antes de, al comienzo de o durante la segunda etapa y

en el que un compuesto de ácido fosfínico se añade en uno o más puntos antes de, al comienzo de o durante la primera etapa,

antes de, al comienzo de o durante la segunda etapa o

- 15 cerca del final de la segunda etapa,

en el que los compuestos de ácidos fosfínico son de fórmula II o III



donde

- 20 **R₁** y **R₁'** son independientemente

hidrógeno;

arilo C₆-C₁₂;

alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada;

- 25 alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR- o arileno C₆-C₁₂;

alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada sustituido con de uno a tres grupos -OR-, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;

alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos

grupos;

donde cada uno de los grupos arilo o arileno no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada o -OR;

-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂OH donde n es de 1 a 100;

5 o R₁ y R₁' son un metal alcalino o alcalinotérreo;

R₃ y R₃' son independientemente

hidrógeno;

cicloalquilo C₅-C₁₈;

arilo C₆-C₁₂;

10 alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada;

alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR-, arileno C₆-C₁₂, cicloalquileno C₅-C₁₈ o cicloalquenileno C₅-C₁₈;

alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada sustituido con de uno a tres grupos -OR, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;

15 alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;

donde cada uno de los grupos arilo o arileno no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada o -OR;

-(CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂OH donde n es de 1 a 100; o

20 3-oxo-1,3-dihidroisobenzofuran-1-ilo que no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada, -OR o -COOR;

o, en las fórmulas II o III, R₁ y R₃ juntos o R₁' y R₃' juntos o R₁ y R₃ juntos y R₁' y R₃' juntos son (-CH₂)_n donde n es un número entero de 3 a 7, o juntos son (-CH₂)_n que forma un anillo con 1 o 2 grupos fenileno;

R y R' son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada;

25 **R₄** es

alquileno C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada;

alquileno C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada sustituido con de uno a tres grupos -OR, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;

30 alquileno C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR-, arileno C₆-C₁₂ o cicloalquileno C₅-C₁₈;

alquileno C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;

cicloalquileno C₅-C₁₈ que no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₆, -OR, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;

35 cicloalquileno C₅-C₁₈ que está interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR- o arileno C₆-C₁₂;

cicloalquileno C₅-C₁₈ que está tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;

alquilencicloalquileno C₆-C₅₀; o

arileno C₆-C₁₂;

donde cada uno de los grupos arilo o arileno no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificado o -OR;

5 y

m es de 2 a 100.

Descripción Detallada

10 El ácido dicarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que tienen de 8 a 12 átomos de carbono, y mezclas de los mismos.

Los diésteres dicarboxílicos C₁-C₄ son diésteres dialquílicos de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente. Los diésteres son, verbigracia, diésteres dimetilílicos.

15 Preferiblemente, tales diácidos son ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, tal diácido, que se hace reaccionar con un diol para preparar un precondensado, es ácido tereftálico, ácido isoftálico o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

20 Preferiblemente, tales ésteres dicarboxílicos, que se hacen reaccionar con un diol para preparar un precondensado, son diéster dialquílico C₁-C₄ de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico o una mezcla de los mismos.

Preferiblemente, el diéster dicarboxílico, que se hace reaccionar con un diol para preparar un precondensado, es tereftalato de dimetilo.

25 Ácidos y ésteres especialmente preferidos son ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, ácido isoftálico y ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

Los dioles o glicoles se derivan de la fórmula genérica HO-R-OH donde R es un resto alifático, cicloalifático o aromático de 2 a 18 átomos de carbono.

30 Tales dioles son, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-1,4-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 1,4-di(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)etano o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el diol es etilenglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol o butano-1,4-diol.

35 El poliéster es preferiblemente poli(tereftalato de etileno) PET o poli(dicarboxilato de etilen-2,6-naftaleno) o poli(1,4-tereftalato de butileno); lo más preferiblemente poli(tereftalato de etileno).

Los poliésteres se preparan mediante métodos bien conocidos en la técnica. Tales métodos se divulgan, por ejemplo, en las solicitudes de EE. UU. publicadas N° 2003083191 y 2004058805 y en las Pat. de EE. UU. N° 5.744.571, 6.013.756, 5.453.479 y 7.205.379. Estas divulgaciones se incorporan en la presente memoria mediante referencia.

40 La primera etapa de esterificación o transesterificación se realiza al mezclar entre sí uno o más ácidos dicarboxílicos o diésteres dicarboxílicos con uno o más dioles a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 300°C, por ejemplo de aproximadamente 200 a aproximadamente 300°C, de aproximadamente 260 a aproximadamente 300°C, y a presiones desde 4,14 bares (60 psig) hasta atmosféricas hasta aproximadamente 0,2 mm de Hg. El producto de esta etapa es un precondensado de bajo peso molecular.

En la segunda etapa, la policondensación se efectúa al incrementar la temperatura y disminuir la presión mientras se retira el diol en exceso. La temperatura es, por ejemplo, de aproximadamente 250 a aproximadamente 300°C, por ejemplo de aproximadamente 275 a aproximadamente 300°C. La presión se reduce hasta de aproximadamente 10 a aproximadamente 0,1 torr, o de aproximadamente 5 a aproximadamente 0,5 torr. El producto es un poliéster de alto peso molecular. El poliéster tiene, por ejemplo una VI de aproximadamente 0,55 a aproximadamente 0,65 dl/g.

Cuando el procedimiento de policondensación (polimerización) de la etapa 2 se completa, el poliéster resultante, que está en la forma de una masa fundida, generalmente se filtra y típicamente se extruye y se noduliza.

Por ejemplo, la masa fundida de poliéster puede extruirse en filamentos, nódulos, virutas u otros artículos de poliéster (etapa de extrusión primaria). Preferiblemente, la masa fundida de poliéster se extruye poco o inmediatamente después de salir de la etapa de policondensación, después de lo cual se temple, por ejemplo en una cuba de agua o una unidad de enfriamiento alternativa. La formación de nódulos o virutas es particularmente conveniente con propósitos de almacenamiento, transporte y manejo.

En la tercera etapa de polimerización en estado sólido (SSP), el poliéster de alto peso molecular, en la forma, por ejemplo, de virutas o nódulos obtenidos de la segunda etapa, se somete a altas temperaturas y baja presión para efectuar un incremento adicional en el peso molecular y la viscosidad.

La etapa de polimerización en estado sólido es, por ejemplo, como se muestra en las Pat. de EE. UU. N° 6.160.085 y 7.205.379 y la solicitud de EE. UU. publicada N° 2005/272906, cuyos contenidos se incorporan por la presente mediante referencia.

La etapa de SSP se lleva a cabo, por ejemplo, a de aproximadamente 190 a aproximadamente 230°C, por ejemplo de aproximadamente 195 a aproximadamente 225°C. La presión se reduce, por ejemplo, hasta de aproximadamente 0,1 torr a aproximadamente 50 torr, verbigracia de aproximadamente 0,5 torr a aproximadamente 10 torr. La temperatura, la presión y el tiempo de reacción pueden seleccionarse adecuadamente de modo que se forme un poliéster que tenga las propiedades físicas deseadas.

La etapa de SSP puede realizarse bajo un gas inerte tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono.

Las plantas usadas actualmente usan reactores cilíndricos verticales individuales o múltiples de 10 a 30 metros de altura. En esas plantas, el reactor se hace funcionar a una temperatura de entre aproximadamente 200 y aproximadamente 230°C y una velocidad de movimiento de los gránulos de poliéster de 1,00 a 2,52 metros por hora. Dentro de estos intervalos de temperatura, altura del lecho y velocidad de los gránulos, se elige la combinación más adecuada de las tres variables para producir un producto con la VI deseada. Dichas plantas convencionales son capaces de producir resina de poli(tereftalato de etileno) con una VI de aproximadamente 0,72 a aproximadamente 0,86 dl/g, o hasta 1,2 dl/g, dependiendo el uso final, empleando un prepolímero de PET con una VI de aproximadamente 0,55 a aproximadamente 0,65 dl/g. Las plantas convencionales incrementan la VI del polímero de aproximadamente 0,12 a aproximadamente 0,25 dl/g.

Las velocidades de SSP de poliéster catalizado con metales para alcanzar un aumento del peso molecular o un incremento de viscosidad se mejoran significativamente con la presencia de compuestos de ácido fosfínico. Los nódulos, virutas o gránulos de poliéster obtenidos después de la etapa de SSP exhiben bajos niveles de formación de acetaldehído. Exhiben un excelente color, esto es, alto brillo y bajo color amarillo de acuerdo con los bien conocidos parámetros cromáticos L, a, b.

A continuación, los nódulos, virutas o gránulos de poliéster se refunden y se reextruyen o moldean por inyección para formar los artículos finales, estos son botellas, filamentos, láminas, artículos moldeados y similares. Las condiciones de la extrusión y el moldeo por inyección son convencionales. Por ejemplo, el poliéster puede extruirse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 240 a aproximadamente 315°C. Hay poca formación de aldehídos durante este procesamiento subsiguiente de la masa fundida. Los artículos finales también exhiben excelente color de acuerdo con los parámetros cromáticos L, a, b.

Una o ambas de las dos primeras etapas se realizan en presencia de un catalizador metálico. El catalizador metálico se emplea a un nivel de aproximadamente 1 a aproximadamente 1500 ppm en peso de metal, basado en el peso total de ácido dicarboxílico o diéster dicarboxílico y diol. Por ejemplo, el presente catalizador metálico se emplea de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000 ppm de metal o de aproximadamente 1 a aproximadamente 500 ppm de metal, basado en el peso total de ácido dicarboxílico o diéster dicarboxílico y diol. Por ejemplo, el catalizador metálico se emplea de aproximadamente 2 a aproximadamente 250 ppm en peso de metal, verbigracia de aproximadamente 5 a aproximadamente 300 ppm en peso de metal, basado en el peso de diácido o diéster más diol.

La tercera etapa de SSP se realiza en presencia de un catalizador de ácido fosfínico. El compuesto de ácido

fosfínico se emplea a un nivel de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 10.000 ppm en peso, basado en el peso de ácido dicarboxílico o diéster dicarboxílico y diol. Por ejemplo, el presente compuesto de ácido fosfínico se emplea de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 5000 ppm en peso o de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 2500 ppm en peso, basado en el peso total de diácido o diéster más diol.

- 5 Por ejemplo, el ácido fosfínico se añade en uno o más puntos antes de, al comienzo de o durante la primera etapa o antes de, al comienzo de o durante la segunda etapa.

Por ejemplo, el compuesto de ácido fosfínico se añade en un punto antes de, al comienzo de o durante la primera etapa de esterificación o transesterificación.

- 10 Por ejemplo, el compuesto de ácido fosfínico se añade en un punto antes de, al comienzo de o durante la segunda etapa de policondensación.

Por ejemplo, el ácido fosfínico se añade cerca del final de la segunda etapa.

Por ejemplo, el compuesto de ácido fosfínico se añade en un punto cerca del final de la etapa de policondensación.

Por ejemplo, el compuesto de ácido fosfínico se añade en alguna combinación de los puntos de adición anteriores.

- 15 "Cerca del final de la etapa de policondensación" es cuando se satisfacen una o más de las siguientes condiciones o posteriormente y antes de la solidificación de la masa fundida de poliéster:

a) la masa fundida de poliéster alcanza una VI de al menos 0,50 dl/g o

b) el vacío aplicado a la masa fundida de poliéster, si existe, se libera al menos parcialmente o

- 20 c) si la masa fundida de poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase fundida, añadiendo el compuesto de ácido fosfínico dentro de un reactor final para elaborar el polímero de poliéster o entre el reactor final y antes de una cuchilla para cortar la masa fundida de poliéster o

d) si la masa fundida de poliéster está presente en un procedimiento de polimerización en fase fundida, después de al menos 85% del tiempo para policondensar la masa fundida de poliéster o

e) la VI de la masa fundida de poliéster está dentro de 0,10 dl/g de la VI obtenida durante la solidificación o

f) en un punto dentro de 20 minutos o menos de la solidificación de la masa fundida de poliéster.

- 25 El catalizador metálico se añade en un punto antes de, al comienzo de o durante la primera etapa de esterificación o transesterificación.

El catalizador metálico se añade en un punto antes de, al comienzo de o durante la segunda etapa de policondensación.

Por ejemplo, el catalizador metálico se añade en alguna combinación de los puntos de adición anteriores.

- 30 Los catalizadores metálicos son catalizadores de poliéster conocidos y son, verbigracia, catalizadores de antimonio, catalizadores de germanio o catalizadores de titanio.

Los catalizadores metálicos son, verbigracia, óxido de antimonio (Sb_2O_3) u óxido de germanio (GeO_2).

Compuestos de aluminio y cobalto también se conocen como catalizadores metálicos.

- 35 Los catalizadores de titanio son, verbigracia, titanatos orgánicos, o titanatos de alquilo, e incluyen titanato de acetiltriisopropilo, isopropóxido de titanio(IV), glicolato de titanio, butóxido de titanio(IV), titanato de hexilenglicol, titanato de tetraisoctilo, tetrametilato de titanio, tetrapropilato de titanio, 2-etilhexóxido de titanio(IV), (trietanolaminato)-isopropóxido de titanio(IV) o titanato de tetraetilhexilo.

Los titanatos orgánicos son, por ejemplo, de la fórmula



donde R es un grupo ligando compuesto típicamente por carbono, oxígeno, fósforo, silicio y/o hidrógeno. Típicamente, cada grupo ligando R puede contener al menos un carbono, preferiblemente 3 o más. La presencia de un haluro, o de otro sustituyente activo, en el grupo ligando generalmente se evita ya que tales grupos pueden interferir con las reacciones catalíticas o formar subproductos no deseados, que podrían contaminar el polímero.

5 Aunque pueden estar presentes diferentes grupos ligando en el mismo átomo de titanio, generalmente pueden ser idénticos para facilitar la síntesis del titanato. En algunos casos, 2 o más R pueden proceder de un compuesto común químicamente unidos entre sí, en vez de en el titanio (es decir, un ligando multidentado tal como trietanolamina, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido málico, ácido succínico o etanodiamina). Por ejemplo, R es una cadena alquílica lineal o ramificada de 1 a 12 átomos de carbono.

10 Los titanatos orgánicos se preparan comúnmente mezclando tetracloruro de titanio y el precursor de alcohol seleccionado en presencia de una base, tal como amoníaco, para formar titanato de tetraalquilo. El alcohol es típicamente etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol o isobutanol. El metanol generalmente no se selecciona ya que el titanato de tetrametilo resultante es insoluble en la masa de reacción, complicando su aislamiento.

15 Los titanatos de tetraalquilo producidos de ese modo se recuperan retirando en primer lugar el subproducto cloruro amónico (p. ej., mediante filtración) y a continuación destilando el titanato de tetraalquilo de la masa de reacción. Este procedimiento generalmente se limita a la producción de titanatos que tienen grupos alquilo C₄ o más cortos ya que las temperaturas superiores requeridas para destilar titanatos de cadena más larga (p. ej. titanato de tetra-2-hexilo) provocan alguna degradación del titanato. Los titanatos que tienen grupos alquilo más largos se preparan convenientemente mediante la transesterificación de aquellos que tienen grupos alquilo hasta C₄ con alcoholes de cadena más larga. Como un asunto práctico, el titanato de tetraalquilo seleccionado generalmente tendrá cadenas alquílicas menores de C₁₂ ya que la solubilidad del titanato tiende a disminuir, y el coste de fabricación tiende a incrementarse a medida que se incrementa el número de carbonos.

Titanatos orgánicos comerciales representativos se venden, por ejemplo, bajo la marca comercial TYZOR disponible de DuPont o VERTEC de Johnson Matthey.

25 Los compuestos de ácido fosfínico son bis- o policompuestos de ácido fosfínico de fórmulas II o III.

El ácido fosfínico es de fórmula II o III.

Verbigracia, el ácido fosfínico es de fórmula II o III y

R₃ y R₃' son

arilo C₆-C₁₂;

30 alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada;

alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR-, arileno C₆-C₁₂, cicloalquilenos C₅-C₁₈ o cicloalquenilenos C₅-C₁₈;

alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada sustituido con de uno a tres grupos -OR-, -NRR', -COOR-, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;

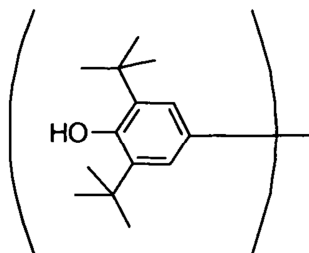
35 alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;

donde cada uno de los grupos arilo o arileno no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada o -OR;

40 o R₃ y R₃' son 3-oxo-1,3-dihidroisobenzofuran-1-ilo que no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada, -OR o -COOR.

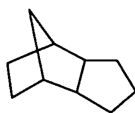
El arilo C₆-C₁₂ es, por ejemplo, fenilo, naftilo o bifenilo.

El arilo C₆-C₁₂ sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ o -OR es, verbigracia, tolilo, xililo, o-, p- o m-fenol, o es el grupo



Arileno es una versión divalente de arilo.

El cicloalquilo C_5-C_{18} es, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y también incluye grupos bicíclicos o policíclicos tales como



5

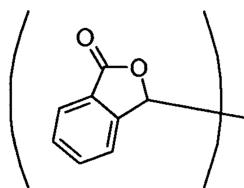
Cicloalquilenos es una versión divalente de cicloalquilo. Cicloalquilenos es una versión insaturada divalente de cicloalquilo.

El alquilo es un radical ramificado o no ramificado, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, icosilo o docosilo.

10

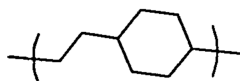
Alquilenos es una versión divalente de alquilo.

El 3-oxo-1,3-dihidroisobenzofuran-1-ilo o ftaluro es el grupo



15

El alquilencicloalquilenos C_6-C_{50} es un grupo alquilcicloalquilo divalente terminado en cada uno de los radicales alquilo y cicloalquilo, por ejemplo:

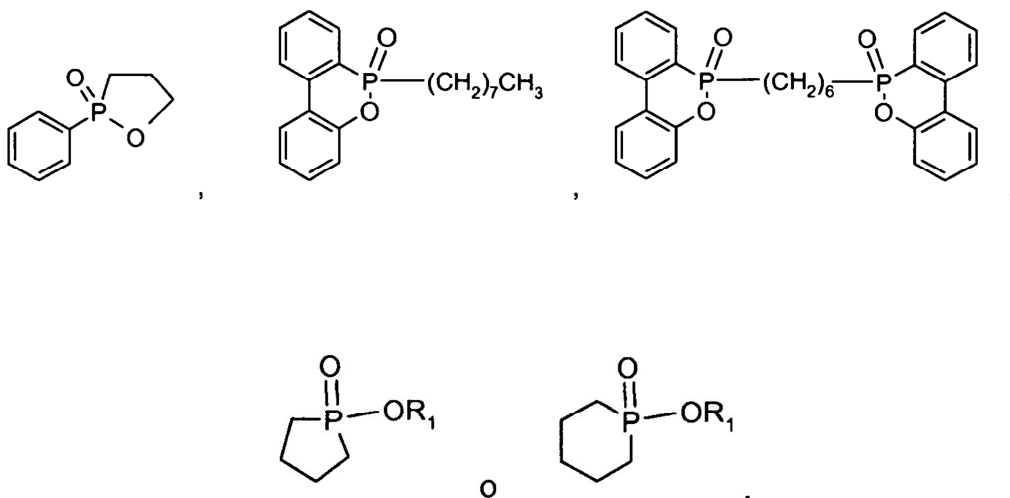


20

Los metales alcalinos y alcalinotérreos son, verbigracia, Li, Na, K, Mg, Ca o Ba. Cuando el metal es divalente, se satisfará mediante dos grupos fosfinilo.

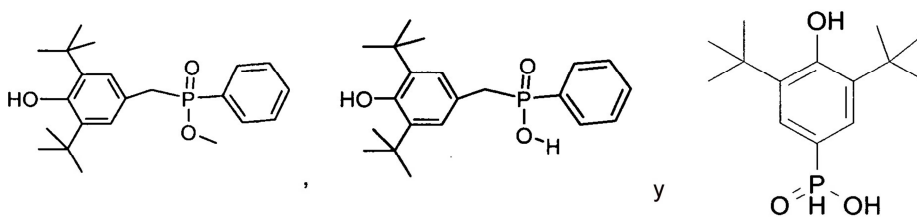
Ejemplos de cuando en la fórmula I R_1 y R_2 juntos o R_2 y R_3 juntos son $(-CH_2-)_n$ donde n es un número entero de 3 a 7, o juntos son $(-CH_2-)_n$ que forma anillo con 1 o 2 grupos;

o, en las fórmulas II o III, R_1 y R_3 juntos o R_1' y R_3' juntos o R_1 y R_3 juntos y R_1' y R_3' juntos son:



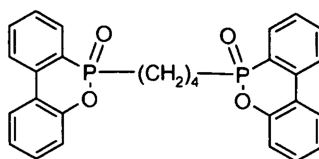
El término "juntos son $(-\text{CH}_2-)_n$ " significa "formación de anillo con grupos metileno".

5 Nuevos compuestos de ácido fosfínico de fórmulas II y III son una materia adicional de esta invención. Algunos de los compuestos son conocidos y se excluyen. Los compuestos



son conocidos de las Pat. de EE. UU. N° 3.534.127, 3.488.368 y 3.402.196.

El compuesto



10 es conocido.

Una materia adicional de la invención son composiciones de poliéster que comprenden los presentes compuestos de ácido fosfínico. De acuerdo con esto, también se divulga una composición que comprende un poliéster y un compuesto de ácido fosfínico de fórmula II o III.

15 Artículos moldeados preparados a partir de las composiciones de poliéster son una materia adicional de esta invención. De acuerdo con esto, también se divulgan artículos moldeados que comprenden

una composición que comprende

un poliéster y

un compuesto de ácido fosfínico de fórmula II o III.

Los artículos moldeados se preparan mediante métodos convencionales tales como extrusión, hilado en estado

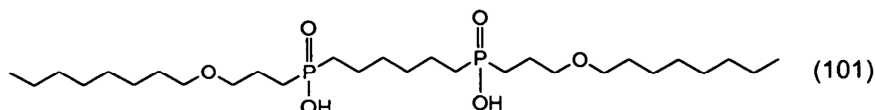
fundido, moldeo por inyección, moldeo por soplado y similares. Los artículos moldeados son, verbigracia, películas, fibras y artículos tales como botellas y similares.

Ejemplos

Los siguientes Ejemplos ilustran adicionalmente la invención si se emplean compuestos de ácido fosfínico II o III.
5 Todas las partes y los porcentajes son en peso a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplos Sintéticos

Ejemplo S1 Ácido {6-[hidroxi-(3-octiloxi-propil)-fosfinoil]-hexil}-(3-octiloxi-propil)-fosfínico (101)

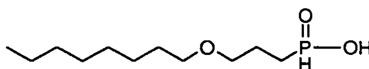


a) Preparación de aliloxioctano



Una mezcla de 30 g (0,230 moles) de 1-octanol en 60 ml de THF seco se combina con 18 g de NaH (60%, lavado con 2 x 50 ml de n-heptano) y la mezcla resultante se somete a reflujo durante 1 h. La mezcla de reacción se enfría hasta 10°C y se añaden en porciones 50 g (0,41 moles) de bromuro de alilo durante 15 min. Después de 3 h a reflujo, la mezcla de reacción se enfría hasta 0°C y el NaH en exceso se destruye añadiendo agua. La mezcla de
15 reacción se diluye con n-heptano. La capa orgánica se lava con solución saturada de NaCl, se seca y se evapora para dar 37 g de aceite en bruto (93% de rendimiento). La ¹H NMR confirma la formación del aliloxioctano.

b) Preparación de ácido (3-octiloxi-propil)-fosfínico

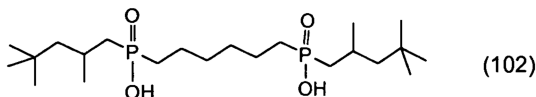


El aliloxioctano de la etapa a) (15 g, 0,0882 moles), ácido hipofosforoso al 50% (15 ml, 0,0882 moles) y perbenzoato de terc-butilo (1 ml) en 100 ml de alcohol isopropílico se calientan a 100°C durante 26 h. Después de la terminación de la reacción, se añade una mezcla de 200 ml de n-heptano y agua (1:1) y la mezcla se agita durante 30 minutos. La fase orgánica se separa y se lava con agua. Se seca sobre Na₂SO₄ y se concentra para dar 16,2 g de producto oleoso. La caracterización del material en bruto mediante ¹H y ³¹P NMR muestra la formación de producto con 63% de pureza.

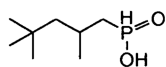
25 c) Preparación de ácido {6-[hidroxi-(3-octiloxi-propil)-fosfinoil]-hexil}-(3-octiloxi-propil)-fosfínico (101)

22 g de producto en bruto de la etapa b) (0,093 moles), 3,8 g de 1,5-hexadieno (0,046 moles) y 5,0 g peróxido de dibenzoílo (75%, 0,0082 moles) en 75 ml de 1,4-dioxano se calientan a 82°C durante 20 h. La mezcla de reacción se concentra retirando 1,4-dioxano en un evaporador giratorio. Después de la terminación de la reacción, la mezcla se vierte en 300 ml de n-heptano para dar un sólido de color blanco (4,6 g) con 18% de rendimiento. Se caracteriza mediante ¹H y ³¹P NMR.
30

Ejemplo S2 Ácido {6-[hidroxi-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfinoil]-hexil}-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (102)



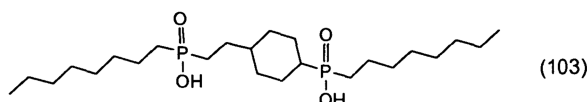
a) Preparación de ácido (2,4,4-trimetil-pentil)-fosfínico



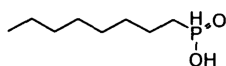
Una mezcla de diisobutileno (112 g, 1 mol) y ácido hipofosforoso (30%, 230 ml) se hace reaccionar en presencia de perbenzoato de t-butilo. Después del tratamiento acuoso, se obtienen 45 g de producto oleoso. Se caracteriza mediante ^1H NMR y ^{31}P NMR que muestra la formación de producto (64% puro).

b) Preparación de ácido {6-[hidroxi-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfinoil]-hexil}-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfínico (102)

26 g de ácido iso-octilfosfínico en bruto (0,146 moles) y 5,8 g de 1,5-hexadieno (0,070 moles) en 1,4-dioxano se hacen reaccionar en presencia de 7 g de peróxido de dibenzoilo a 90°C durante 24 h. Después de la terminación de la reacción, la mezcla se vierte en una mezcla 1:1 de agua y n-heptano. La fase orgánica se separa y se lava con agua, se seca sobre Na_2SO_4 y se concentra. El producto (101) en bruto se obtiene finalmente mediante cromatografía en columna. Se caracteriza mediante datos espectrales. Se obtienen 2 g de sólido y 8,5 g de material pegajoso.

Ejemplo S3 Ácido bis{4-[2-(hidroxi-octil-fosfinoil)-etil]-ciclohexil}-octil-fosfínico (103)

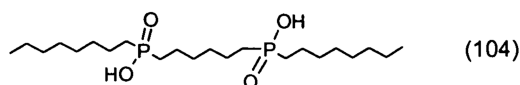
a) Preparación ácido n-octil-fosfínico



En un matraz de fondo redondo, 1 l (715 g, 6,38 moles) de 1-octeno y 1,3 l (12,76 moles) de ácido hipofosforoso (solución acuosa al 50%), 50 ml de perbenzoato de terc-butilo, como iniciador, y 1,7 l de 2-propanol como disolvente se agitan a 80°C durante 7 h. La mezcla de reacción completada se combina con 2,0 l de agua y 2,0 l de n-heptano. La mezcla se separa y la fase orgánica se lava adicionalmente con 1 l de agua. La capa acuosa se lava adicionalmente con 1 l de heptano y todas las capas de heptano se combinan. Esta mezcla se trata con 1 kg de sulfato sódico anhidro y el disolvente se evapora para obtener 1,12 kg de ácido n-octilfosfínico en bruto con 85% de pureza (^{31}P NMR).

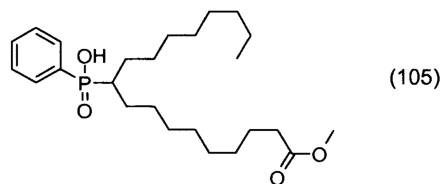
b) Preparación de ácido {4-[2-(hidroxi-octil-fosfinoil)-etil]-ciclohexil}-octil-fosfínico (103)

25 g (0,125 moles) de ácido n-octilfosfínico, 6,6 g (0,07 moles) de 4-vinil-1-ciclohexeno, 7 g de peróxido de dibenzoilo (75% puro) y 50 ml de 1,4-dioxano se agitan a 90°C. Después de 8 h, la mezcla de reacción se enfría hasta temperatura ambiente y se añade a una mezcla de n-heptano y agua. La capa orgánica se separa, se lava con agua y se concentra en un evaporador giratorio. Se obtiene un aceite viscoso que se somete a cromatografía en columna. 7 g del producto deseado se aíslan como un aceite viscoso. La estructura se confirma mediante ^{31}P NMR.

Ejemplo S4 Ácido [6-(Hidroxi-octil-fosfinoil)-hexil]-octil-fosfínico (104)

50 g (0,238 moles) de ácido n-octilfosfínico, 12,13 ml (0,107 moles) de 1,5-hexadieno, 15,4 g (0,0476) de peróxido de dibenzoilo (75% puro) y 100 ml de tolueno se agitan a 85°C durante 24 h. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, el sólido se precipita, se filtra y se lava adicionalmente con tolueno y heptano y se seca en un horno. Se obtienen 21,0 g de producto seco con 46% de rendimiento. La caracterización del sólido mediante ^1H y ^{31}P NMR confirma la formación del producto deseado.

Ejemplo S5 Éster metílico de ácido 10-(hidroxi-fenil-fosfinoil)-octadecanoico (105)

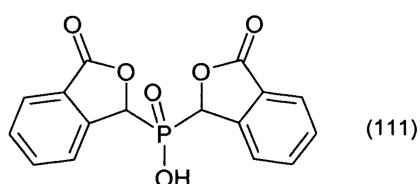


Un matraz de fondo redondo de 100 ml, equipado con un condensador de reflujo conectado a una entrada de argón a través de una válvula de piedra refractaria y una barra de agitación magnética se carga con 4,45 gramos (15 mmol) de oleato de metilo y 2,13 gramos (15 mmol) de ácido fenilfosfínico. A la suspensión agitada resultante se añaden 0,16 ml (0,75 mmol) de peróxido de di-terc-amilo. El matraz se barre con argón 5 veces y a continuación la temperatura del baño de aceite se eleva hasta 140°C y se mantiene a 140°C durante 5 horas. El matraz se pone bajo vacío para retirar cualquier alcohol terc-amílico que se forme durante la reacción. Se obtiene un líquido viscoso amarillo claro transparente en 6,36 gramos (97% de la teoría).

Los compuestos (106)-(110) se preparan de un modo similar al del compuesto (105):

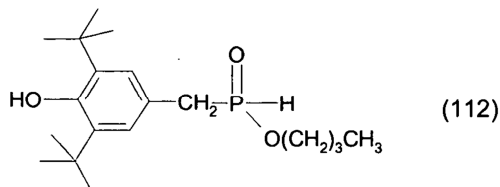
Ejemplo	Estructura/Compuesto	Forma	Punto de Fusión
S6	 (106)	Sólido blanco	130-133°C
S7	 (107)	Aceite viscoso amarillo claro (gel)	
S8	 (108)	Cera blanca	67-71°C
S9	 (109)	Resina amarilla clara	
S10	 n=3-9 (110)	Aceite viscosos amarillo claro	

Ejemplo S11 Ácido bis-(3-oxo-1,3-dihidro-isobenzofuran-1-il)-fosfínico (111)



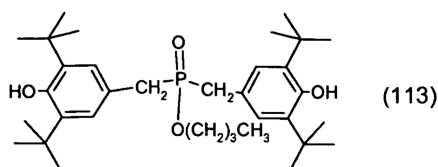
A una suspensión de 30,1 gramos (0,2 moles) de 2-carboxibenzaldehído en 220 ml de tolueno se añaden 10,4 ml (0,1 moles) de ácido hipofosforoso acuoso al 50%. La mezcla resultante se calienta hasta reflujo y se recogen 9 ml de agua mediante destilación azeotrópica usando una trampa de Dean-Stark. Al enfriar la mezcla de reacción, el sólido blanco precipitado se recoge mediante filtración y se seca para dar 30,2 gramos (91% de rendimiento) de ácido bis-(3-oxo-1,3-dihidro-isobenzofuran-1-il)-fosfínico como un polvo blanco, pf 280-285°C.

Ejemplo S12 Éster butílico de ácido (3,5-Di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fosfínico (112)



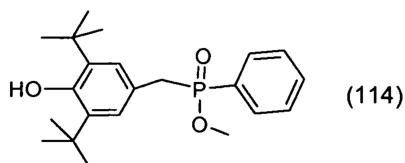
Se prepara hipofosfito de butilo (CAS REG N° 18108-09-3) a partir de 13,2 gramos (0,1 moles) de ácido hipofosforoso acuoso al 50% y 27 ml de 1-butanol en 100 ml de ciclohexano con retirada de agua mediante destilación azeotrópica usando una trampa de Dean-Stark. Después de la concentración a vacío, la mezcla de reacción que contiene hipofosfito de butilo se mezcla con 52,69 gramos (0,2 moles) de 2,6-di-terc-butil-4-(dimetilaminometil)fenol en 200 ml de tolueno. A la solución de reacción resultante se añaden 19 ml de anhídrido acético y la reacción se calienta hasta 100°C durante 5 horas. La mezcla de reacción se concentra a vacío para dar 55 gramos de masa de reacción en bruto que se purifica mediante cromatografía (gel de sílice; eluyente hexano/acetato de etilo) para dar 13,2 gramos (39% de rendimiento) de un sólido amarillo. El sólido amarillo se recrystaliza en 40 ml de heptano caliente para dar 10 gramos (29% de rendimiento) de éster butílico de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fosfínico como un sólido blanco, pf 85-87°C.

Ejemplo S13 Éster butílico de ácido bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fosfínico (113)



A una suspensión enfriada de 1 gramo (25 mmol) de dispersión al 60% de hidruro sódico en 10 ml de tetrahidrofurano a 0°C se añade gota a gota una solución de 4,26 gramos (12,5 mmol) de éster butílico de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fosfínico en 15 ml de tetrahidrofurano. La mezcla de reacción se deja calentar hasta temperatura ambiente para completar la formación de sal sódica. La suspensión resultante se enfría de nuevo hasta 5°C y se añade una solución de 6,4 gramos (25 mmol) de cloruro de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo (CAS REG N° 955-01-1) en 15 ml de tetrahidrofurano. La mezcla resultante se calienta hasta temperatura ambiente y se agita durante 2 horas. Después de 2 horas la mezcla de reacción se vierte sobre 100 ml de hielo y la mezcla resultante se extrae con dos porciones de 100 ml de éter. Las capas etéreas combinadas se lavan con 50 ml de salmuera y a continuación se secan sobre sulfato sódico. La evaporación del disolvente da 9,72 gramos de residuo naranja que se purifica mediante cromatografía (gel de sílice; eluyente hexano/acetato de etilo) y a continuación se cristaliza en pentano para dar 2,5 gramos (35% de rendimiento) de éster butílico de ácido bis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fosfínico como un sólido blanco, pf 133-135°C.

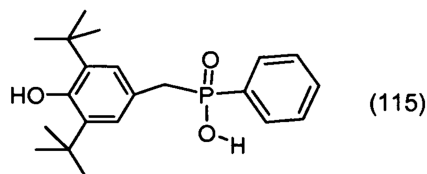
Ejemplo S14 Éster metílico de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fenil-fosfínico (114)



Una mezcla de 5 gramos (29 mmol) de dimetilfenilfosfonito con 7,5 gramos (29 mmol) de cloruro de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo (CAS REG N° 955-01-1) se calienta a 110°C durante 1 hora y se enfría para obtener un sólido blanco. El sólido resultante se cristaliza en 100 ml de hexano para dar 9 gramos (83% de rendimiento) de éster

metílico de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fenilfosfínico como un sólido blanco, pf 112-114°C.

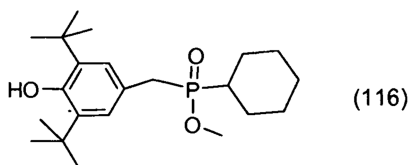
Ejemplo S15 Ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fenil-fosfínico (115)



5 Una mezcla de 20,4 gramos (54 mmol) de éster metílico de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fenilfosfínico en 100 ml de solución de hidróxido sódico 2,5 N se calienta a 100°C durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se vierte sobre una mezcla de 25 ml de ácido clorhídrico concentrado con 200 ml de hielo. El producto se extrae en 500 ml de cloroformo y la capa de cloroformo se lava con dos porciones de 200 ml de agua y a continuación se seca sobre sulfato sódico. La evaporación del disolvente da 30 gramos de un aceite amarillo viscoso. El aceite en bruto se mezcla con 120 ml de hexanos para dar 18,4 gramos (94% de rendimiento) de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fenil-fosfínico como un polvo blanco, pf 185-186°C.

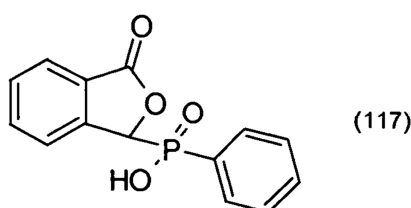
10

Ejemplo S16 Éster metílico de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-ciclohexil-fosfínico (116)



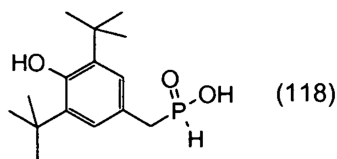
15 Una mezcla de 10,47 gramos (59 mmol) de dimetilciclohexilfosfonito con 15,14 gramos (59 mmol) de cloruro de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo (CAS REG N° 955-01-1) en 45 ml de tolueno se somete a reflujo durante 2 horas y se enfría. Los cristales precipitados resultantes se recogen mediante filtración, se lavan con tolueno, a continuación hexano y se secan bajo vacío para obtener 11,5 gramos (51% de rendimiento) de éster metílico de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-ciclohexil-fosfínico como un sólido blanco, pf 149-150°C.

Ejemplo S17 Ácido (3-Oxo-1,3-dihidro-isobenzofuran-1-il)-fenil-fosfínico (117)

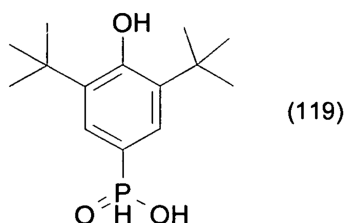


20 A una suspensión de 30,1 gramos (0,2 moles) de 2-carboxibenzaldehído en 240 ml de tolueno se añaden 28,4 gramos (0,2 moles) de ácido fenilfosfínico. La mezcla resultante se calienta hasta reflujo y se recogen 3,8 ml de agua mediante destilación azeotrópica usando una trampa de Dean-Stark. Al enfriar la mezcla de reacción, el sólido blanco precipitado se recoge mediante filtración y se seca. El sólido en bruto se recrystaliza en 240 ml de metanol para dar 31,8 gramos (58% de rendimiento) de ácido (3-oxo-1,3-dihidro-isobenzofuran-1-il)-fenil-fosfínico como cristales blancos, pf 230-233°C.

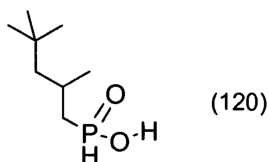
25

Ejemplo S18 Ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fosfínico (118)

17 gramos (50 mmol) de éster butílico de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-fosfínico en una mezcla de 100 ml de solución de hidróxido sódico 2,5 N y 10 ml de isopropanol se calientan a 100°C durante 1 hora. La mezcla de reacción enfriada se vierte en una mezcla de 25 ml de ácido clorhídrico concentrado y 200 ml de hielo. El producto se extrae en 400 ml de cloroformo y la capa de cloroformo se lava con 200 ml de agua y a continuación se seca sobre sulfato sódico. La evaporación del disolvente da 21 gramos de un aceite naranja. El aceite en bruto se mezcla con 20 ml de tolueno para dar 10,8 gramos (76% de rendimiento) de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-fosfínico como un sólido blanco, pf 147-149°C.

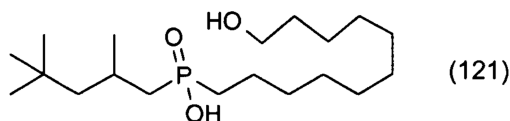
Ejemplo S19 Ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-fosfínico (119)

A una solución enfriada de 8,8 ml (100 mmol) de tricloruro de fósforo en 15 ml de diclorometano se añade gota a gota una solución de 10,3 gramos (50 mmol) de 2,6-di-terc-butilfenol y 14,0 ml (100 mmol) de trietilamina en 30 ml de diclorometano durante un período de 1 hora. Después de que la adición sea completa, la mezcla de reacción se calienta hasta reflujo durante 6 horas y a continuación se enfría. La suspensión de reacción se filtra y el filtrado se concentra a vacío. El sólido resultante se calienta con 200 ml de agua durante 3 horas y a continuación se enfría hasta temperatura ambiente. El agua se decanta de la masa de reacción y el producto en bruto se disuelve en 100 ml de cloroformo. La solución de cloroformo se extrae con 50 ml de agua, y a continuación se seca sobre sulfato sódico. Después de separar por filtración el sulfato sódico, el cloroformo se evapora para dar 9,9 gramos de sólido de color hueso. El sólido de color hueso se recrystaliza en 60 ml de ciclohexano caliente para dar 5,44 gramos (51% de rendimiento) de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-fosfínico como un polvo blanco, pf 106-111°C.

Ejemplo S20 Ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico (120)

Un matraz de 4 bocas de 2 l, equipado con cavidad para termopar, un embudo de goteo, agitador superior y condensador de reflujo, se carga con 199 gramos (1,88 moles) de monohidrato de hipofosfito sódico y 500 ml de etanol 2B. A la suspensión resultante se añaden a través del embudo de goteo 52 ml (1,87 moles) de ácido sulfúrico concentrado. Durante la adición, la temperatura de la mezcla de reacción asciende desde 21°C hasta 27°C. Después de aproximadamente 15 minutos, se añaden 100 ml (0,624 moles) de 2,4,4-trimetil-1-penteno, seguido por 10,24 g (0,062 moles) de polvo de AIBN. La mezcla de reacción se calienta a reflujo bajo una atmósfera de nitrógeno durante 20 horas. Se añaden 6,84 g (0,042 moles) de polvo de AIBN y la mezcla se somete a reflujo bajo nitrógeno durante otras 20 horas. El disolvente se retira bajo vacío y el residuo se somete a reparto entre 400 ml de heptano y 1 l de agua. La capa de heptano se concentra bajo vacío para dar 98 gramos (88% de la teoría) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico como un aceite incoloro.

Ejemplo S21 Ácido (11-hidroxi-undecil)-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (121)

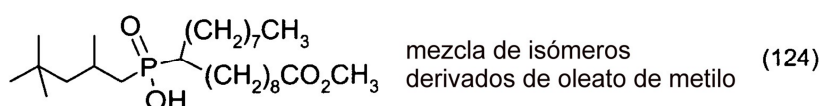


5 5 g (0,028 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 4,78 g (0,28 moles) de 10-undecen-1-ol y 0,3 ml (0,0014 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 50 ml. La mezcla se purga con argón para retirar el oxígeno y se calienta bajo argón durante 5 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 9,8 g (rendimiento cuantitativo) de ácido (11-hidroxi-undecil)-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico como un aceite viscoso.

Los compuestos (122) y (123) se preparan de un modo similar al de (121):

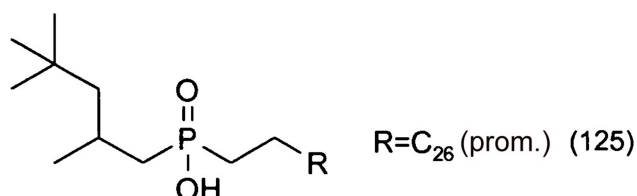
Ejemplo	Estructura/Compuesto	Forma
S22	(122)	aceite
S23	(123) Una mezcla de ésteres etílico y metílico	aceite

10 **Ejemplo S24** Éster metílico de ácido 10-[hidroxi-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfinoil]-octadecanoico (mezcla de isómeros) (124)



15 10 g (0,056 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 15,82 g (0,056 moles) de oleato de metilo (CE-1897 de P&G Chemical) y 0,5 ml (0,0023 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 100 ml. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 6 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 25,8 g (rendimiento cuantitativo) de éster metílico de ácido 10-[hidroxi-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfinoil]-octadecanoico como un aceite ligeramente amarillo.

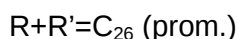
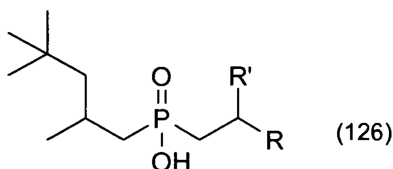
Ejemplo S25 Mezcla de ácidos dialquifosfínicos de olefina C₂₆-C₂₈ de Chevron Phillips y ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico (125)



20 5 g (0,028 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 11 g (0,028 moles) de olefina C₂₆-C₂₈ (Chevron Phillips) y 0,3

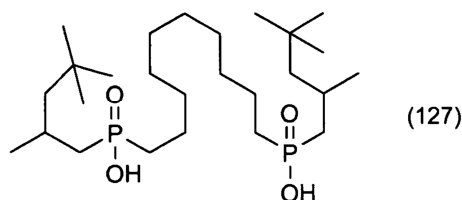
ml (0,0014 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 50 ml. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 5 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación para obtener 16 g (rendimiento cuantitativo) de producto como una cera sólida, pf 70-71°C.

5 **Ejemplo S26** Mezcla de ácidos dialquilfosfínicos de olefina C₂₄-C₂₈ de Chevron Phillips y ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico (126)



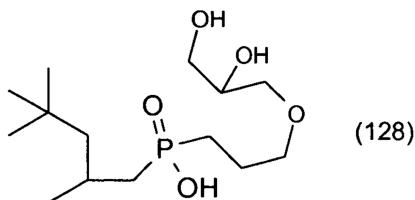
10 1,5 g (0,0084 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 3,3 g (0,0084 moles) de olefina C₂₄-C₂₈ (Chevron Phillips) y 0,18 ml (0,00084 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 50 ml. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 5 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 4,8 g (rendimiento cuantitativo) de producto como una cera sólida, pf 56-58°C.

Ejemplo S27 Ácido [10-(hidroxi-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfinoil)-decil-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (127)



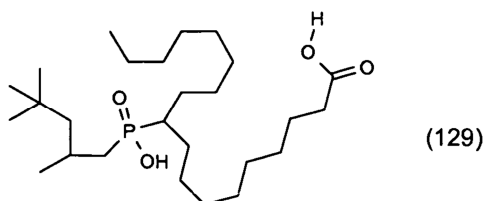
15 10 g (0,056 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 3,7 g (0,027 moles) de 1,9-decadieno y 0,5 ml (0,0023 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 50 ml. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 6 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 13 g (rendimiento cuantitativo) de ácido [10-(hidroxi-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfinoil)-decil-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico como un aceite viscoso.

20 **Ejemplo S28** Ácido (2,4,4-trimetilpentil)-3-[oxi(2,3-dihidroxipropil)]-propil-fosfínico (128)



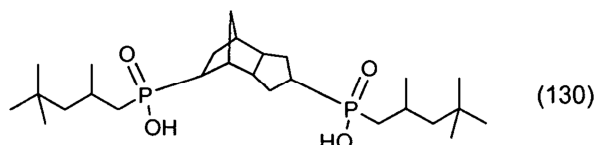
25 5 g (0,028 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 3,71 g (0,028 moles) de éter alilglicerólico y 0,3 ml (0,0014 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 50 ml. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 6 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 8,7 g (rendimiento cuantitativo) de ácido (2,4,4-trimetilpentil)-3-[oxi(2,3-dihidroxipropil)]-propil-fosfínico como un aceite viscoso.

Ejemplo S29 Ácido 10-[hidroxi-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfinoil]-octadecanoico (mezcla de isómeros) (129)



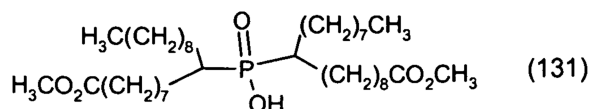
6,31 g (0,0354 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 10 g (0,0354 moles) de ácido oleico y 0,25 ml (0,0012 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 50 ml. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 6 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 13,5 g (83% de rendimiento) de ácido 10-[hidroxi-(2,4,4-trimetil-pentil)-fosfinoil]-octadecanoico como un aceite viscoso.

Ejemplo S30 Ácido {5-[hidroxi-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfinoil]-octahidro-4,7-metano-inden-2-il}-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (mezcla de isómeros) (130)



5 g (0,028 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 1,85 g (0,014 moles) de dicitopentadieno y 0,3 ml (0,0014 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 50 ml. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 6 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 6,19 g (90% de rendimiento) de ácido {5-[hidroxi-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfinoil]-octahidro-4,7-metano-inden-2-il}-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico como un cristal ámbar.

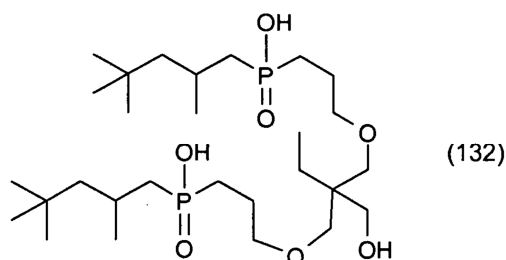
Ejemplo S31 Éster metílico de ácido 9-[hidroxi-[1-(7-metoxicarbonil-heptil)-decil]-fosfinoil]-octadecanoico (mezcla de isómeros) (131)



mezcla de isómeros
derivados de oleato de metilo

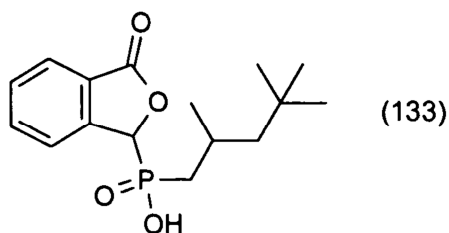
3,1 ml (0,03 moles) de ácido hipofosforoso acuoso al 50% y 16,92 g (0,06 moles) de oleato de metilo (CE-1897 de P&G Chemical; índice de yodo = 90) se mezclan en un matraz de una sola boca de 100 ml equipado con un tubo de destilación. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón a 140°C para retirar. Después de que el agua se retire, la mezcla se enfría y se añaden y 0,5 ml (0,0023 moles) de peróxido de di-terc-amilo y la mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 5 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 18,9 g (rendimiento cuantitativo) de éster metílico de ácido 9-[hidroxi-[1-(7-metoxicarbonil-heptil)-decil]-fosfinoil]-octadecanoico (mezcla de isómeros) como una cera incolora que funde cerca de temperatura ambiente.

Ejemplo S32 Ácido [3-(2-hidroximetil-2-{3-[hidroxi-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfinoil]-propoximetil}-butoxi)-propil]-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (132)



5 10 g (0,056 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico, 6,01 g (0,028 moles) de éter dialílico de trimetilolpropano y 0,4 ml (0,0019 moles) de peróxido de di-terc-amilo se mezclan en un matraz de una sola boca de 100 ml. La mezcla se purga con argón para retirar oxígeno y se calienta bajo argón durante 6 horas a 140°C. Se retira alcohol terc-amílico mediante destilación y se obtienen 16 g (rendimiento cuantitativo) de ácido [3-(2-hidroximetil-2-{3-[hidroxi-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfinoil]-propoximetil}-butoxi)-propil]-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico como un aceite viscoso.

Ejemplo S33 Ácido (3-oxo-1,3-dihidro-isobenzofuran-1-il)-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (133)



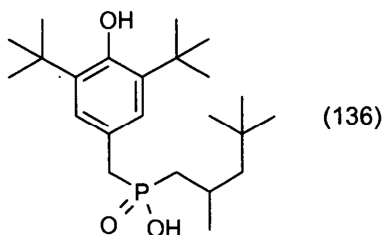
10

Una mezcla de 15 gramos (0,1 moles) de 2-carboxibenzaldehído y 17,82 gramos de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico en 100 ml de xileno se calienta hasta reflujo y se recogen 1,8 ml de agua mediante destilación azeotrópica usando una trampa de Dean-Stark. El disolvente xileno se retira a vacío y el residuo se cristaliza con una mezcla de 50 ml de acetato de etilo y 100 ml de heptano para dar 17,2 gramos (56% de rendimiento) de ácido (3-oxo-1,3-dihidro-isobenzofuran-1-il)-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico como un polvo de color hueso, pf 117-121 °C.

15

Los compuestos (134) y (135) se preparan de un modo similar al de (133):

Ejemplo	Estructura/Compuesto	Forma	Punto de Fusión
S34	(134)	sólido de color hueso	243°C
S35	(135)	sólido de color hueso	71-74°C

Ejemplo S36 Ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (136)

Una solución de 1,78 gramos (0,01 moles) de ácido 2,4,4-trimetilpentilfosfínico y 7,34 ml (0,03 moles) de N,O-bis(trimetilsilil)acetamida en 5 ml de diclorometano se calienta a reflujo durante 4 horas y a continuación se enfría hasta temperatura ambiente. A la mezcla resultante se añaden 2,55 gramos (0,01 moles) de cloruro de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo (CAS REG N° 955-01-1) y la mezcla de reacción se recalienta hasta reflujo durante 3 horas adicionales. La mezcla de reacción se concentra a vacío y el residuo resultante se trata con 15 ml de metanol y 4 ml de ácido clorhídrico concentrado para hidrolizar los ésteres silílicos intermedios. El producto en bruto se aísla evaporando el metanol, disolviendo en diclorometano y lavando la solución de diclorometano con 2 porciones de agua y a continuación secando sobre sulfato sódico. La evaporación del disolvente da 3,94 gramos (99% de rendimiento) de un aceite ámbar. El material en bruto se recrystaliza en 10 ml de acetonitrilo para dar 1,1 gramos de ácido (3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-bencil)-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico como un sólido blanco; pf 108-110°C

Ejemplos de Aplicación**Procedimiento Analítico:**

Viscosidad Intrínseca (V. I.): 1 g de polímero se disuelve en 100 g de una mezcla 3:2 de fenol y tetracloroetano. La viscosidad de esta solución se mide a 35°C usando un viscosímetro relativo Viscotek Y501C y se recalcula para la viscosidad intrínseca.

Procedimiento general de síntesis de poliéster (PET)

Procedimiento de polimerización general para reactor de policondensación discontinuo de 4 l. Se usa un reactor discontinuo que está equipado con un reactor de autoclave presurizado calentado con agitador propulsor, sistema de entrada de gas inerte, una columna de fraccionación para separar agua de reacción y etilenglicol durante la fase de esterificación retirando agua de la reacción y devolviendo etilenglicol a la masa de reacción; un conducto de transferencia lateral conectado a un recipiente de recogida y un sistema de vacío capaz de recoger los coproductos de reacción etilenglicol y agua durante la policondensación a vacío; un sistema de válvula de descarga en el fondo del reactor para la descarga y el aislamiento de producto de polímero. Diversos puntos del procedimiento se dotan de termopares y transductores de presión para verificar o controlar el sistema de reacción.

Materiales

PTA , ácido tereftálico purificado (8,933 moles, 1484 gramos)

PIA, ácido isoftálico purificado (0,276 moles, 46 gramos)

EG, etilenglicol (11,11 moles, 689 gramos)

(opcionalmente) un supresor para reducir la formación de dietilenglicol, (p. ej.) hidróxido de colina como una solución metanólica al 45%

Trióxido de antimonio 240 ppm

Otros aditivos, según se desee

El EG (120% en moles) se añade y comienza la agitación. El supresor de DEG (dietilenglicol) puede añadirse a través de una pipeta y lavarse con EG. Opcionalmente, cualesquiera aditivos líquidos pueden añadirse en este punto a través de una pipeta. Una mezcla de PTA al 97% en moles con PIA al 3% y catalizador de trióxido de antimonio se carga al reactor. Opcionalmente, cualesquiera aditivos sólidos pueden añadirse en este punto junto con el PTA y PIA. El reactor se purga con nitrógeno y a continuación se cierra.

Para la fase de esterificación, la masa de reacción se acondiciona durante 20 minutos a un intervalo de temperatura de 93-105°C, agitando a 20 rpm. Los calentadores se gradúan a 275°C y la rama lateral se gradúa hasta 150°C. La agitación se eleva incrementalmente a lo largo de 30 minutos, hasta 60 rpm cuando la temperatura de la masa fundida indica 200°C. La etapa de esterificación se efectúa a una presión de nitrógeno nominalmente de 3,45 bares (50 psig) y alcanza una temperatura definitiva de 270°C. El tiempo de esterificación comienza cuando se observa agua por la mirilla del colector (esto es, comienza la destilación de agua fuera de la columna de fraccionación). Cuando la temperatura de la masa fundida del reactor alcanza nominalmente 260°C, los puntos de graduación de los calentadores se ajustan a la baja hasta un punto de graduación final de aproximadamente 243°C, lo que permite una temperatura de esterificación final de aproximadamente 270°C.

10 Se emplea aproximadamente 1 hora 45 minutos desde el comienzo de la partida (tiempo cero) hasta el comienzo de la destilación de agua desde la columna de fraccionación hasta el colector de agua. Se emplean 120 minutos adicionales para completar la esterificación (es decir, cuando el máximo de temperatura de la columna ha caído y se ha estabilizado a 125-135°C).

15 La siguiente fase del procedimiento a veces denominada Esterificación Atmosférica (también conocida como prepolicondensación) se produce cuando la presión del reactor se libera y se lleva hasta presión atmosférica. La esterificación atmosférica se efectúa durante 30 minutos a 270°C. Opcionalmente, pueden añadirse aditivos al reactor en este punto usando un diafragma sobre la compuerta de adición y una jeringa de gran calibre. Se considera que la adición de aditivos en este punto del procedimiento es anterior al inicio de la segunda etapa.

20 La siguiente fase del procedimiento, policondensación a vacío, se produce cuando la presión del reactor (es decir, aplicando un vacío) se reduce a lo largo de 60 minutos hasta 1 torr o menos a través de un programa de reducción programada escalonada del vacío. Al alcanzar el nivel de vacío final, la policondensación continúa durante aproximadamente 60 minutos a un objetivo de temperatura final de la masa fundida de 285-286°C. A lo largo de este tiempo de policondensación total, la velocidad de agitación del reactor se reduce en incrementos a medida que se incrementa el peso molecular del polímero (es decir, la viscosidad de la masa fundida). Típicamente, el reactor se mantiene a 60 rpm durante 105 minutos, a continuación a 50 rpm durante 15 minutos, a 40 rpm durante 10 minutos, y a 15 rpm durante 15 minutos hasta la descarga del polímero. El tiempo de policondensación puede diferir ligeramente ya que el punto final de reacción está determinado generalmente por un valor del par motor y no por el tiempo de reacción. Las policondensaciones de velocidad de reacción significativamente más rápida alcanzarán el valor final del par antes que una formulación de poliéster estándar, tal como el caso con catalizadores mejorados o coaditivos en la formulación. Al alcanzar un nivel del par motor dado, la reacción de polimerización se considera completada. Opcionalmente, pueden añadirse aditivos al reactor en este punto usando un diafragma sobre la compuerta de adición y una jeringa de gran calibre. Se considera que la adición de aditivos en este punto del procedimiento es cerca del final de la segunda etapa y antes de la etapa de polimerización en estado sólido. En este momento, la partida se descarga desde el fondo del reactor, se forma como un hilo a través de una cuba de agua y se convierte en virutas. El tiempo de esterificación es 105 minutos y el tiempo de policondensación es 60 minutos. Se produce un poliéster con un valor de viscosidad de la solución diluida de 0,63 dl/g.

Procedimiento general de polimerización en estado sólido (SSP)

La policondensación en la masa fundida según se describe en el procedimiento general para poliéster (PET) es seguida por una polimerización en estado sólido (SSP) para incrementar adicionalmente el peso molecular según se mide verificando la viscosidad intrínseca (I. V.) de la solución diluida.

La siguiente descripción ilustra el procedimiento general:

45 1200 gramos de nódulos de poli(tereftalato de etileno) preparados de acuerdo con el procedimiento general para poliéster (PET), usando 240 ppm de catalizador de trióxido de antimonio, se ponen en un horno de secado durante 16 horas a 110°C bajo un vacío de 50 torr para secar los nódulos. Los nódulos secados se transfieren a un secador de agitación en tambor a vacío. Durante el secado en tambor continuo del poli(tereftalato de etileno) bajo un vacío de 1 a 2 torr, la temperatura se eleva hasta 214°C a lo largo de un período de 2 horas. Después de 10 horas a 214°C, los nódulos de poli(tereftalato de etileno) se enfrían. Se produce un poliéster con un valor de la viscosidad intrínseca (I. V.) de la solución diluida 0,68 dl/g.

Ejemplo A1

50 Se produce un poliéster como para el procedimiento general de síntesis de poliéster (PET). Además, se añaden al reactor 757 ppm de compuesto (104) al comienzo del procedimiento (comienzo etapa 1). El resto del procedimiento de polimerización se efectúa según se describe anteriormente. Se produce un poliéster con un valor de la viscosidad (V. I.) de la solución diluida 0,62 dl/g.

Ejemplo A2

5 Se produce un poliéster mediante el procedimiento del Ejemplo A1 y 1200 gramos de los nódulos de poli(tereftalato de etileno) se hacen reaccionar adicionalmente de acuerdo con el procedimiento general de polimerización en estado sólido (SSP) a 216°C a lo largo de un período de 10 horas. Se produce un poliéster con un valor de la viscosidad intrínseca (V. I.) de la solución diluida 0,83 dl/g.

Ejemplo A3

10 Se produce un poliéster por el procedimiento general de síntesis de poliéster (PET) con la excepción de que se usan 300 ppm de un catalizador de titanio (2% en peso de titanio) en lugar de que se añadan 240 ppm de trióxido de antimonio durante la adición del etilenglicol. Además, se añaden 250 ppm de compuesto (104) al reactor al comienzo del procedimiento (comienzo etapa 1). El resto del procedimiento de polimerización se efectúa según se describe anteriormente. El tiempo de esterificación es 96 minutos y el tiempo de policondensación es 69 minutos. Se produce un poliéster con un valor de viscosidad de la solución diluida 0,62 dl/g.

Ejemplo A4

15 Se produce un poliéster mediante el procedimiento del Ejemplo A3 y 1200 gramos de los nódulos de poli(tereftalato de etileno) se hacen reaccionar adicionalmente de acuerdo con el procedimiento general de polimerización en estado sólido (SSP) a 205°C a lo largo de un período de 10 horas. Se produce un poliéster con un valor de la viscosidad intrínseca (V. I.) de la solución diluida 0,66 dl/g.

Ejemplo A5

20 Se produce un poliéster como para el procedimiento general de síntesis de poliéster (PET). Además, se añaden al reactor 250 ppm de compuesto (101) al comienzo del procedimiento (comienzo etapa 1). El resto del procedimiento de polimerización se efectúa según se describe anteriormente. Se produce un poliéster con un valor de viscosidad (I.V.) de la solución diluida 0,62 dl/g.

Ejemplo A6

25 Se produce un poliéster mediante el procedimiento del Ejemplo A5 y 1200 gramos de los nódulos de poli(tereftalato de etileno) se hacen reaccionar adicionalmente de acuerdo con el procedimiento general de polimerización en estado sólido (SSP) a 214°C a lo largo de un período de 10 horas. Se produce un poliéster con un valor de la viscosidad intrínseca (V. I.) de la solución diluida 0,71 dl/g.

Ejemplos A7-19 (ejemplos de referencia)

30 Se producen poliésteres como para el procedimiento de síntesis general de poliéster (PET) y 1200 gramos de los nódulos de poli(tereftalato de etileno) se hacen reaccionar adicionalmente de acuerdo con el procedimiento general de polimerización en estado sólido (SSP) a la temperatura especificada a lo largo de un período de 10 horas. En la tabla posterior se lista la temperatura de SSP, la VI inicial (antes de la SSP), la VI final (después de 10 horas) y la velocidad de SSP (dl/g/h). Los compuestos de ácido fosfínico se añaden al principio (comienzo etapa 1).

ES 2 370 977 T3

Ejemplo/Compuesto aditivo	Conc. (ppm)	Temp (°C)	VI inicial	VI final	Velocidad
A7 ninguno	0	214	0,63	0,68	0,005
A8 (113)	500	210	0,62	0,72	0,010
A9 (115)	1000	217	0,60	0,91	0,031
A10 (117)	500	210	0,63	0,73	0,010
A11 (123)	1000	216	0,63	0,74	0,011
A12 (121)	1000	216	0,64	0,84	0,020
A13 (124)	1000	218	0,62	1,00	0,038
A14 (126)	1000	216	0,63	0,75	0,012
A15 (122)	1000	216	0,62	0,71	0,009
A16 (123)	1000	216	0,63	0,70	0,007
A17 (128)	1000	215	0,61	0,76	0,015
A18 (129)	1000	217	0,63	0,90	0,027
A19 (131)	500	215	0,62	0,75	0,013

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de un poliéster, método que comprende

en una primera etapa, hacer reaccionar un ácido dicarboxílico o un diéster dicarboxílico C₁-C₄ con un diol a una temperatura y presión adecuadas para efectuar la esterificación o transesterificación para preparar un

precondensado y

en una segunda etapa, hacer reaccionar el precondensado para efectuar policondensación a una temperatura y presión adecuadas para preparar un poliéster de alto peso molecular y

en una tercera etapa, incrementar adicionalmente el peso molecular y la viscosidad del poliéster bajo condiciones de polimerización en estado sólido de una temperatura y presión adecuadas,

en el que un catalizador metálico se añade en uno o más puntos

antes de, al comienzo de o durante la primera etapa o

antes de, al comienzo de o durante la segunda etapa y

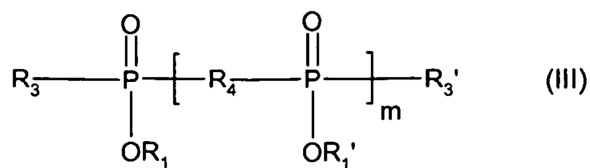
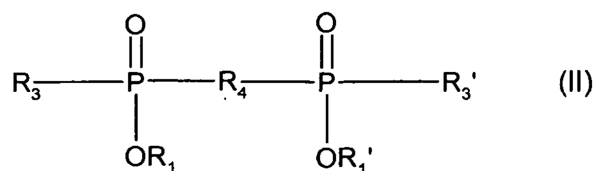
en el que un compuesto de ácido fosfínico se añade en uno o más puntos

antes de, al comienzo de o durante la primera etapa,

antes de, al comienzo de o durante la segunda etapa o

cerca del final de la segunda etapa,

en el que los compuestos de ácidos fosfínico son de fórmula II o III



donde

R₁ y **R₁'** son independientemente

hidrógeno;

arilo C₆-C₁₂;

alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada;

alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR- or arileno C₆-C₁₂;

- alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada sustituido con de uno a tres grupos -OR, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;
- alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;
- 5 donde cada uno de los grupos arilo o arileno no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada o -OR;
- (CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂OH donde n es de 1 a 100;
- o R₁ y R₁' son un metal alcalino o alcalinotérreo;
- R₃ y R₃' son independientemente**
- 10 hidrógeno;
- cicloalquilo C₅-C₁₈;
- arilo C₆-C₁₂;
- alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada;
- 15 alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR-, arileno C₆-C₁₂, cicloalquilenos C₅-C₁₈ o cicloalquenileno C₅-C₁₈;
- alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada sustituido con de uno a tres grupos -OR, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;
- alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;
- 20 donde cada uno de los grupos arilo o arileno no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada o -OR;
- (CH₂CH₂O)_n-CH₂CH₂OH donde n es de 1 a 100; o
- 3-oxo-1,3-dihidroisobenzofuran-1-ilo que no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada, -OR o -COOR;
- 25 o, en las fórmulas II o III, R₁ y R₃ juntos o R₁' y R₃' juntos o R₁ y R₃ juntos y R₁' y R₃' juntos son (-CH₂)_n donde n es un número entero de 3 a 7, o juntos son (-CH₂)_n que forma un anillo con 1 o 2 grupos fenileno;
- R y R'** son independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada;
- R₄ es**
- alquileno C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada;
- 30 alquileno C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada sustituido con de uno a tres grupos -OR, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;
- alquileno C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR-, arileno C₆-C₁₂ o cicloalquileno C₅-C₁₈;
- 35 alquileno C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;
- cicloalquileno C₅-C₁₈ que no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₆, -OR, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;
- cicloalquileno C₅-C₁₈ que está interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR- o arileno C₆-

C₁₂;

cicloalquileo C₅-C₁₈ que está tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;

alquilencicloalquileo C₆-C₅₀; o

arileno C₆-C₁₂;

- 5 donde cada uno de los grupos arilo o arileno no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificado o -OR;

y

m es de 2 a 100.

- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador metálico es un catalizador de antimonio, germanio o titanio.

3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el catalizador metálico es titanato de acetiltriisopropilo, isopropóxido de titanio(IV), glicolato de titanio, butóxido de titanio(IV), titanato de hexilenglicol, titanato de tetraisoctilo, tetrametilato de titanio, tetrapropilato de titanio, 2-etilhexóxido de titanio(IV), (trietanolaminato)-isopropóxido de titanio(IV) o titanato de tetraetilhexilo.

- 15 4. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido fosfínico es de fórmula II o III

y

R₃ y R₃' son

arilo C₆-C₁₂;

alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada;

- 20 alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada interrumpido por de uno a tres grupos -O-, -NR-, -COO-, -OCO-, -CONR-, arileno C₆-C₁₂, cicloalquileo C₅-C₁₈ o cicloalquilenilo C₅-C₁₈;

alquilo C₁-C₅₀ de cadena lineal o ramificada sustituido con de uno a tres grupos -OR, -NRR', -COOR, -CONRR' o arilo C₆-C₁₂;

- 25 alquilo C₂-C₅₀ de cadena lineal o ramificada tanto interrumpido por como sustituido con de uno a seis de dichos grupos;

donde cada uno de los grupos arilo o arileno no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada o -OR;

o R₃ y R₃' son 3-oxo-1,3-dihidroisobenzofuran-1-ilo que no está sustituido o está sustituido con de uno a tres grupos alquilo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada, -OR o -COOR.

- 30 5. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que un ácido dicarboxílico se hace reaccionar con un diol para preparar un precondensado y en el que el ácido dicarboxílico es ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico o una mezcla de los mismos.

- 35 6. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que un diéster dicarboxílico se hace reaccionar con un diol para preparar un precondensado y en el que el diéster dicarboxílico es un diéster dialquílico C₁-C₄ de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácido naftalenodicarboxílico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido ciclohexanodiacético, ácido difenil-4,4'-dicarboxílico, ácido succínico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico o una mezcla de los mismos.

- 40 7. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que el diol es etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propano-1,3-diol, propano-1,2-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-

metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-1,4-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 1,4-di-(hidroxietoxi)benceno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-hidroxietoxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)etano o una mezcla de los mismos.

- 5 8. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ácido fosfínico se añade en uno o más puntos antes de, al comienzo de o durante la primera etapa o antes de, al comienzo de o durante la segunda etapa.
9. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ácido fosfínico se añade cerca del final de la segunda etapa.