

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 335**

51 Int. Cl.:

C07F 9/08 (2006.01)

C07F 9/12 (2006.01)

C07F 9/145 (2006.01)

C07F 9/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2009** **E 09711028 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015** **EP 2240499**

54 Título: **Alquilfosfonatos de diarilo y métodos para preparar los mismos**

30 Prioridad:

12.02.2008 US 29629

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

05.06.2015

73 Titular/es:

**FRX POLYMERS, INC. (100.0%)
200 TURNPIKE ROAD
CHELMSFORD, MA 01824, US**

72 Inventor/es:

**FREITAG, DIETER y
HADJIKYRIA-COU, SAVVAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 537 335 T3

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

DESCRIPCIÓN

Alquilfosfonatos de diarilo y métodos para preparar los mismos

Antecedentes

Se conocen varios métodos para la síntesis de alquilfosfonatos diaromáticos. Los métodos para hacer alquilfosfonatos diaromáticos se describen, por ejemplo, en los Documentos de Patente de los EE.UU. de Números 4.152.373 y 4.377.537. En el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.152.373, los alquilfosfonatos diaromáticos se preparan mediante la reacción de un fosfito triaromático específicamente fosfito de trifenilo y metanol en presencia de una cantidad catalítica de yoduro de metilo. Las temperaturas de reacción son más altas que el punto de ebullición del metanol (~65 °C), y en consecuencia requieren una adición relativamente lenta del metanol con el fin de evitar que hierva en el reactor. En esta reacción, el fenol es un subproducto que se destila del producto en una etapa separada.

El Documento de Patente de Estados Unidos de Número 4.377.537 describe un método de síntesis de metilfosfonatos diaromáticos mediante la reacción de un fosfito de triarilo (específicamente fosfito de trifenilo) y fosfito de trialquilo (específicamente fosfito de trimetilo) en presencia de una cantidad catalítica de yoduro de metilo. La reacción implica típicamente el calentamiento de los componentes a una temperatura final de aproximadamente 230 °C durante hasta una 1 hora. Las reacciones exotérmicas para este proceso se producen en dos regiones de temperatura, la primera alrededor de 100 °C, y la segunda cerca de 210 °C. Debido a la naturaleza exotérmica (incluso explosiva) de estas reacciones cuando se usan en un proceso por lotes, el esquema de reacción descrito en el Documento de Patente de los EE.UU. de Número 4.377.537 se limita a la producción a pequeña escala de alquilfosfonatos diaromáticos.

El Documento de Patente de Número WO 2007/079272 describe un método para preparar alquilfosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos y substancialmente puros a partir de un fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y un fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido o un alcohol opcionalmente sustituido bajo condiciones de reacción especiales.

El Documento de Patente de Número DE 2747554 describe un procedimiento para la preparación de diaril ésteres de ácidos alcano fosfónicos usando la reacción de un alcohol, preferiblemente metanol, con fosfitos de triarilo, por ejemplo fosfito de trifenilo, en presencia de un catalizador de reorganización que es un ácido fuerte.

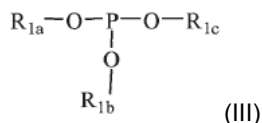
Aunque algunos alquilfosfonatos diaromáticos (por ejemplo, metilfosfonato de difenilo) (número de registro 7526-26-3) están disponibles comercialmente, éstos son relativamente caros.

Resumen

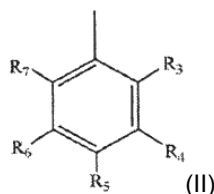
La invención se refiere a un método para preparar alquilfosfonato de diario opcionalmente sustituido que comprende: proporcionar al menos un fosfito de triarilo opcionalmente sustituido; añadir al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido al menos un catalizador de alquilación mediante el cual se forma una mezcla catalítica de fosfito de triarilo; calentar la mezcla catalítica de fosfito de triarilo a una temperatura de reacción de desde 210 °C a 260 °C; añadir a la mezcla catalítica de fosfito de triarilo caliente: (i) al menos un fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido en un exceso molar del 0,01 % al 3,0 % en base al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido; y hacer reaccionar la mezcla de fosfito de triarilo y el al menos un fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido para formar el alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido tal como se reivindica en la presente invención en lo sucesivo. Las realizaciones preferidas de la invención se establecen en las reivindicaciones dependientes.

El fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido está en un exceso molar del 0,01 % a aproximadamente el 3 % del fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido, alternativamente, el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido puede estar en un exceso molar de menos de aproximadamente el 1% del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido. La mezcla catalítica de fosfito de triarilo se puede almacenar durante un período indefinido de tiempo antes del calentamiento.

El fosfito de triarilo opcionalmente sustituido puede ser de fórmula general (III):

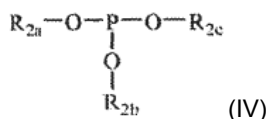


donde R_{1a} , R_{1b} y R_{1c} pueden cada uno, independientemente, ser de fórmula general (II):



donde R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se pueden cada uno, independientemente, seleccionar de hidrógeno, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo de C_1 - C_{20} , un aromático, un haluro, éter de alquilo de C_1 - C_{20} , haluro de bencilo, éter de bencilo, éter aromático y una combinación de los mismos. El fosfito de triarilo opcionalmente sustituido puede ser fosfito de trifenilo.

El fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido puede ser de fórmula general (IV):



donde R_{2a} , R_{2b} y R_{2c} pueden cada uno, independientemente, ser alquilos de C_1 - C_{20} , y el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido puede ser fosfito de trimetilo.

10 El fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido se puede añadir a la mezcla catalítica caliente mediante métodos que incluyen pero no se limitan a: la adición del fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido por debajo de una superficie de la mezcla catalítica de fosfito de triarilo caliente; la adición del fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido en la parte superior de una superficie de la mezcla catalítica de fosfito de triarilo caliente; y una combinación de los mismos.

15 El catalizador puede ser un catalizador de alquilación, pero es preferiblemente un haluro de alquilo de fórmula general (VII):



donde R_{10} puede ser alquilo de C_1 - C_{20} y X puede ser un haluro. El catalizador puede ser CH_3I .

20 Preferiblemente, el catalizador está en un exceso de menos de aproximadamente el 0,15 % en peso de un peso total del fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido y del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido. La temperatura de reacción puede ser al menos mayor que en la de un proceso exotérmico creado cuando se mezcla un fosfito de triarilo opcionalmente sustituido a temperatura ambiente con un catalizador y con un fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido y se calienta, y en realizaciones particulares, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 260 °C. El método puede incluir la etapa de mantener la temperatura de reacción durante la adición de la mezcla.

25 El alquil fosfonato de diarilo opcionalmente sustituido preparado puede incluir fosfito de triarilo opcionalmente sustituido no sustancialmente, o el alquifosfonato de diario opcionalmente sustituido preparado puede incluir haluro de arilo opcionalmente sustituido no sustancialmente. Por lo tanto, el método puede incluir la etapa de usar el alquifosfonato de diario opcionalmente sustituido preparado en reacciones posteriores sin purificar el alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido.

30 También se describe un método para preparar un alquifosfonato de diario opcionalmente sustituido que incluye las etapas de: proporcionar al menos un fosfito de triarilo opcionalmente sustituido; añadir al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido al menos un catalizador; añadir al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido: (i) al menos un fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido en un exceso molar de menos de aproximadamente el 10 % en base al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido; y hacer reaccionar el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido, el al menos un catalizador, y el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido para formar el alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido.

El catalizador puede ser un catalizador de alquilación, preferiblemente, el catalizador puede ser un haluro de alquilo de fórmula general (VII):



donde R_{10} puede ser alquilo de C_1 - C_{20} y X puede ser un haluro. El catalizador puede ser CH_3I . El catalizador puede estar en un exceso de menos de aproximadamente el 0,15 % en peso de un peso total de la mezcla y del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido.

La etapa de reacción puede incluir el calentamiento a una temperatura de reacción al menos mayor que la de un proceso exotérmico creado cuando se mezcla un fosfito de triarilo opcionalmente sustituido a temperatura ambiente con un catalizador y un fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido, y en ciertas realizaciones, la temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 260 °C. El método puede incluir además la etapa de mantener la temperatura de reacción durante las etapas de adición y reacción.

También se describe una composición que incluye una sal de fosfonio preparada mediante la combinación de: fosfito de triarilo opcionalmente sustituido; y al menos un catalizador en un exceso de menos de aproximadamente el 0,15 % del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido.

El catalizador de la composición puede ser un catalizador de alquilación, preferiblemente, el catalizador puede ser un haluro de alquilo de fórmula general (VII):



donde R_{10} puede ser alquilo de C_1 - C_{20} y X puede ser un haluro. El catalizador puede ser CH_3I .

Descripción detallada

Antes de describir las presentes composiciones y métodos, se entiende que éstos no se limitan a las composiciones, metodologías o protocolos descritos en particular, ya que éstos pueden variar. También se entiende que la terminología usada en la descripción es para el propósito de describir solamente las versiones o realizaciones particulares, y no se pretende limitar su alcance que estará limitado sólo por las reivindicaciones adjuntas.

También debe tenerse en cuenta que, como se usa en la presente invención y en las reivindicaciones adjuntas, las formas del singular "uno", "una", y "el" incluyen referencia al plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente invención tienen los mismos significados que se entienden comúnmente por un experto ordinario en la técnica. Aunque cualquiera de los métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente invención se pueden usar en la práctica o prueba de las realizaciones descritas, a continuación se describen los métodos, dispositivos y materiales preferidos.

"Opcional" u "opcionalmente" significa que el evento o circunstancia descrito posteriormente puede o no producirse, y que la descripción incluye casos en los que el evento se produce y casos en los que no lo hace.

"No sustancialmente" significa que el evento descrito posteriormente puede producirse como máximo aproximadamente menos del 10 % de las veces o el componente descrito posteriormente puede ser como máximo aproximadamente menos del 10 % de la composición total en algunas realizaciones, y en otras como máximo aproximadamente menos del 5 %, y en otras como máximo aproximadamente menos del 1 %.

El término "alquilo" o "grupo alquilo" se refiere a un hidrocarburo o un grupo de 1 a 20 átomos de carbono ramificado o no ramificado, tal como, pero no limitado a metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, octilo, decilo, tetradecilo, hexadecilo, eicosilo, tetracosilo y similares. "Cicloalquilo" o "grupos cicloalquilo" son hidrocarburos ramificados o no ramificados en los que todos o algunos de los átomos de carbono están dispuestos en un anillo tal como, pero no limitado a, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo y similares. El término "alquilo inferior" incluye un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono.

El término "arilo" o "grupo arilo" se refiere a radicales o grupos de hidrocarburos aromáticos monovalentes constituidos por uno o más anillos condensados en los que al menos un anillo es de naturaleza aromática. Los arilos pueden incluir, pero no se limitan a fenilo, naftilo, sistemas de anillos bifenilo y similares. El grupo arilo puede estar no sustituido o sustituido con una variedad de sustituyentes que incluyen, pero no se limitan a alquilo, alquenilo, haluro, bencílico, éter de alquilo o aromático, nitro, ciano y similares, y combinaciones de los mismos.

"Sustituyente" se refiere a un grupo molecular que sustituye a un hidrógeno en un compuesto y puede incluir, pero no se limitan a trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo de C_1 - C_{20} , aromático o arilo, haluro (F, Cl, Br, I), éter de alquilo de C_1 - C_{20} , haluro de bencilo, éter de bencilo, éter de arilo o aromático, hidroxilo, alcoxi, amino, alquilamino ($-NHR'$), dialquilamino ($-NR'R''$) u otros grupos que no interfieren con la formación del alquilfosfonato de diarilo.

Como se define en la presente invención, un "arilol" o un "grupo arilol" es un grupo arilo con un grupo sustituyente hidroxilo, OH, en el anillo arilo. Ejemplos no limitantes de un arilol son fenol, naftaleno y similares. En las realizaciones de la invención se puede usar una amplia variedad de ariloles y éstos están disponibles comercialmente.

El término "alcanol" o "grupo alcanol" se refiere a un compuesto que incluye un alquilo de 1 a 20 átomos de carbono o más con al menos un grupo sustituyente hidroxilo. Ejemplos de alcoholes incluyen, pero no se limitan a metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1,1-dimetiletanol, hexanol, octanol y similares. Los grupos alcanol pueden estar opcionalmente sustituidos con sustituyentes tal como se ha descrito anteriormente.

El término "alqueno" o "grupo alqueno" se refiere a un compuesto que incluye un alqueno de 2 a 20 átomos de carbono o más con al menos un grupo sustituyente hidroxilo. El hidroxilo puede estar dispuesto en cualquier configuración isómera (cis o trans). Los alquenos pueden estar además sustituidos con uno o más sustituyentes tal como se ha descrito anteriormente y se pueden usar en lugar de los alcanos en algunas realizaciones de la invención. Los alquenos son conocidos por los expertos en la técnica y muchos están ya disponibles comercialmente.

En la presente invención se describen métodos para hacer alquilfosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos, los alquilfosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos preparados usando tales métodos, y las composiciones relacionadas con estos métodos. El método puede incluir combinar fosfito de triarilo opcionalmente sustituido con al menos un menos del 10 % de exceso molar de fosfito de trialquilo y una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador. El fosfito de triarilo opcionalmente sustituido se puede calentar a una temperatura de reacción definida antes de la adición del fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido y de una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador sustituido, y esta mezcla de reacción se puede hacer reaccionar para formar el alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido. Sin querer estar limitado por la teoría, la combinación de los componentes a temperatura ambiente y el calentamiento a una temperatura de reacción adecuada puede inducir una reacción exotérmica no controlada que produce potencialmente la reacción exotérmica violenta.

El alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido se puede formar inmediatamente tras la adición del fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido y de una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido caliente. El calor generado por la reacción se puede regular por la velocidad a la que el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido y una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador se añaden al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido caliente. Por lo tanto, el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido y una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador se pueden añadir usando un método controlado tal como, por ejemplo, dejándolo caer gota a gota desde arriba o bombeándolo por debajo de la superficie de la mezcla de reacción.

El fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador, tal como, pero no limitado a un haluro de metilo se pueden combinar para formar una mezcla catalítica de fosfito de triarilo estable. La mezcla catalítica de fosfito de triarilo se puede almacenar después de su preparación a temperatura ambiente durante un período indefinido de tiempo, y/o la mezcla catalítica de fosfito de triarilo se puede calentar a una temperatura de reacción definida y la producción del alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido se puede iniciar por la adición de al menos un menos del 10 % de exceso molar de fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido a la mezcla catalítica de fosfito de triarilo caliente. La mezcla catalítica de fosfito de triarilo de las realizaciones puede contener además un exceso de fosfito de triarilo opcionalmente sustituido en relación con el catalizador.

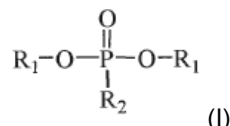
Sin querer estar limitado por la teoría, cuando se combina con el catalizador, el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido puede reaccionar con el catalizador para formar la mezcla catalítica de fosfito de triarilo tal modo que no se observa una reacción exotérmica substancialmente incontrolada. La velocidad de adición del fosfito de trialquilo a la mezcla de reacción caliente se puede ajustar para controlar adicionalmente el proceso exotérmico. Por otra parte, la mezcla catalítica de fosfito de triarilo puede aumentar substancialmente el punto de ebullición del catalizador de tal manera que la mezcla catalítica de fosfito de triarilo se puede calentar a una temperatura mayor de 40 °C sin pérdida sustancial de la actividad catalítica. Por lo tanto, la producción del alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido puede tener lugar a alta temperatura sin pérdida sustancial del catalizador debido a la vaporización del catalizador que puede ocurrir cuando el catalizador se añade con el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido o se añade individualmente ya sea dejándolo caer gota a gota en la reacción o bombeándolo por debajo de la superficie de reacción.

El alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido se puede formar inmediatamente tras la adición del fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido a la mezcla catalítica de fosfito de triarilo caliente. El calor generado por la reacción se puede regular por la velocidad a la que el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido se añade a la mezcla catalítica de fosfito de triarilo caliente. Por lo tanto, el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido se puede añadir usando un método controlado tal como, por ejemplo, dejándolo caer gota a gota desde arriba o bombeándolo por debajo de la superficie de la mezcla de reacción.

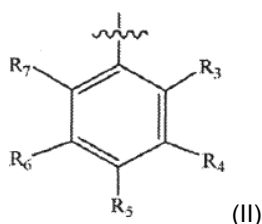
En la presente invención, la temperatura de reacción definida puede ser al menos mayor que la temperatura del proceso exotérmico más elevado cuando los componentes se mezclan a temperatura ambiente y se calientan permitiendo que se produzca la reacción, y en ciertas realizaciones, la temperatura de reacción puede ser al menos mayor que la temperatura del proceso exotérmico más elevado y por debajo de la temperatura a la que el alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido producido se degrada térmicamente. La temperatura de reacción es por lo tanto de aproximadamente 210 °C a aproximadamente 260 °C, y puede ser de aproximadamente 230 °C a 260 °C. Sin querer estar limitado por la teoría, el gran proceso exotérmico no controlado observado, cuando los reactivos se combinan a temperatura ambiente y se calientan, se puede eliminar mediante la realización de la reacción a una temperatura al menos mayor que la temperatura del proceso exotérmico más elevado y se puede reducir la volatilidad de la mezcla de reacción lo que permite que se produzca la reacción de una forma más segura.

Los alquifosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos preparados por cualquiera de los métodos descritos anteriormente pueden estar sustancialmente libres de contaminantes, tales como, por ejemplo fosfito de triarilo opcionalmente sustituido residual lo que puede permitir que los alquifosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos preparados usando los métodos se usen en posteriores reacciones de condensación sin formación sustancial de subproductos tóxicos.

Los alquifosfonatos de diarilo o alquifosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos de las realizaciones pueden ser de fórmula general (I):

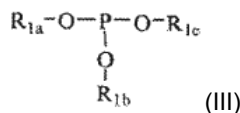


donde R_2 puede ser alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ y R_1 puede ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II):



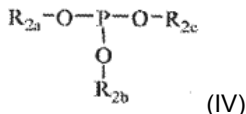
donde R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 pueden ser independientemente cualquier sustituyente que incluye, pero no se limita a hidrógeno, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, grupo aromático o arilo, trifluorometilo, nitro, ciano, haluro (F, Cl, Br, I), éter de alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, haluro de bencilo, éter de bencilo, éter aromático o de arilo, o versiones opcionalmente sustituidas de éstos, y R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 no están esencialmente afectados por la reacción. El alquifosfonato de diarilo puede ser metilfosfonato de difenilo.

El fosfito de triarilo opcionalmente sustituido puede ser de fórmula general (III):



donde R_{1a} , R_{1b} y R_{1c} pueden, individualmente, ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II), y el fosfito de triarilo puede ser fosfito de trifenilo.

Los fosfitos de trialquilo opcionalmente sustituidos pueden ser de fórmula general (IV):



donde R_{2a} , R_{2b} y R_{2c} pueden, individualmente, ser alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, y el fosfito de trialquilo puede ser fosfito de trimetilo.

En la invención y los métodos descritos en la presente invención se pueden usar varias relaciones molares de los reactivos. El fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido se puede proporcionar en un exceso molar en relación al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido que es al menos menos de aproximadamente el 10 %. El fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido puede estar en un exceso molar de al menos menos de aproximadamente el 9,5 %, el 9,0 % o el 8,0 % en relación al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido, y el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido puede estar en un exceso molar de desde aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 10 % de exceso molar en relación al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido o de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 3,0 % de exceso molar en relación al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido. El fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido se puede proporcionar en un exceso molar de menos el 1% en relación al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido. Sin querer estar limitado por la teoría, cuando el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido se proporciona dentro del intervalo del 0,01 % y aproximadamente el 3,0 % en relación a la formación del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido se puede evitar la formación de subproductos tales como, por ejemplo, el fosfito dimetilfenilo.

Quando el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido se proporciona en un exceso molar en relación al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido, el alquifosfonato de diarilo producido puede contener sustancialmente ningún contaminante, tal como, por ejemplo, fosfito de triarilo residual, fosfito de triarilo residual o combinación de los mismos. El fosfito de triarilo residual puede ser difícil de purificar del alquifosfonato de diarilo porque los puntos de ebullición de los dos compuestos son similares, y el fosfito de triarilo no se puede destilar del alquifosfonato de diarilo. Por otra parte, incluso una pequeña cantidad, por ejemplo, de menos del 1% del producto total, del fosfito de triarilo residual puede reaccionar con bisfenoles conjugados y se puede reducir para formar fosfinas tóxicas. Además, el bisfenol oxidado puede formar subproductos coloreados. En cualquier caso, el oligómero o polifosfonato resultante puede estar contaminado y puede ser necesaria una destilación no deseada y extensa para eliminar los subproductos o reactivos residuales del producto de alquifosfonato de diarilo lo que aumenta considerablemente el tiempo y coste requerido para producir un producto apto para el uso.

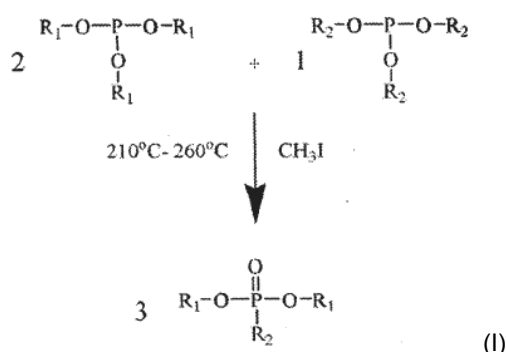
El catalizador puede incluir, pero no se limita a, cloruros de alquilo, bromuros de alquilo y yoduros de alquilo en los que los grupos alquilo pueden llevar uno o más de una variedad de sustituyentes. El yoduro de metilo puede ser el catalizador. Otros catalizadores de alquilación conocidos que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a ésteres de ácidos sulfónicos, ésteres de ácido sulfúrico, y sulfonas. En esta reacción también pueden servir como catalizadores ácidos fuertes tales como, pero no limitados a, ácido trifluorometano sulfónico, ácido perfluoro butanosulfónico y ácido perfluorooctano sulfónico. La cantidad de catalizador añadido a la reacción puede variar entre realizaciones. Sin embargo, el catalizador puede estar en un exceso de desde aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 10 % en peso en relación al peso total del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido. El catalizador puede ser menor de aproximadamente el 0,15 % en peso en relación al peso total del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido. Sin querer estar limitado por la teoría, cuando el catalizador es menos de aproximadamente el 0,15 % en peso del total de los reactivos, se puede evitar la formación de subproductos tales como, por ejemplo, yodobenceno y fosfato de trifenilo.

Aunque el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y el catalizador se pueden proporcionar individualmente en los intervalos descritos anteriormente en la presente invención, el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y el catalizador se pueden proporcionar juntos en el intervalo descrito anteriormente. Por ejemplo, el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido puede estar en un exceso molar de menos del 10 % en peso del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y el catalizador puede ser menor del 0,15 % en peso en relación al peso total del fosfito de triarilo y del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido. El fosfito de triarilo opcionalmente sustituido puede estar en un exceso molar de aproximadamente el 0,01% a aproximadamente el 3 % en peso en relación al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido o menos del 1 % en peso en relación al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y el catalizador puede ser menor del 0,15 % en peso en relación al peso total del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido.

El catalizador se puede combinar con el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido antes de la adición del fosfito de alquilo opcionalmente sustituido, o el catalizador se puede añadir simultáneamente con la adición del fosfito de alquilo opcionalmente sustituido.

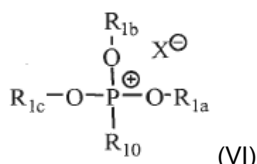
Uno o más reactivos y/o catalizadores se pueden añadir desde arriba sobre la superficie superior de la mezcla de reacción. Por ejemplo, el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido, y un catalizador, se pueden añadir a una mezcla de reacción que contiene el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido o el fosfito de triarilo y un catalizador a través de un embudo de adición. El bombeo de los componentes en una mezcla de reacción puede permitir un flujo constante de fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y proporcionar un catalizador al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido caliente. Sin querer estar limitado por la teoría, la adición de componentes tales como el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido, y o la adición de un catalizador por debajo de la superficie de la mezcla de reacción puede permitir un mejor tiempo de residencia de ese componente en la mezcla de reacción aumentando el tiempo en que los reactivos pueden reaccionar ya que el calor desprendido durante la reacción o la temperatura de reacción definida puede ser tal que uno o más de estos componentes se evaporen de la mezcla de reacción si se añaden a la superficie de la mezcla de reacción. La adición de los componentes de reacción por debajo puede resultar en la mejora de la eficiencia de la reacción, del tiempo de conversión y del rendimiento de producto. En otras realizaciones, la velocidad de alimentación del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y de un catalizador se pueden aumentar mediante el bombeo de estos componentes por debajo de la superficie de la mezcla de reacción reduciendo el tiempo de reacción tanto como la mitad en comparación con el método de adición por la parte superior.

Sin querer estar limitado por la teoría, en las realizaciones en las que el fosfito de triarilo se hace reaccionar con fosfito de triarilo, la síntesis del alquifosfonato de diarilo se puede producir, por ejemplo, como se ilustra en el esquema (I):



En donde R₁ puede ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II) y R₂ puede ser alquilo de C₁-C₂₀.

- Se puede formar una mezcla catalítica de fosfito de triarilo mediante la combinación del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido con un catalizador tal como, por ejemplo, un catalizador de haluro de metilo, y el calentamiento a una temperatura de reacción definida antes de la adición del fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido o del alcohol opcionalmente sustituido lo que resulta en un catalizador de fórmula general (VI):



- en donde R_{1a}, R_{1b} y R_{1c} pueden ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II); R₁₀ puede ser hidrógeno o alquilo de C₁-C₂₀; y X puede ser un haluro tal como F, Cl, Br, o I. El catalizador puede ser estable a temperatura ambiente, o calentarse a una temperatura de hasta aproximadamente 260 °C sin pérdida de su actividad catalítica. La estabilidad del complejo catalítico puede ser tal que el complejo catalizador se puede almacenar durante un período indefinido de tiempo. La reacción por la que se forma el catalizador de las realizaciones se puede invertir a alta temperatura. Por lo tanto, el catalizador de fórmula general VI y el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido se pueden calentar a una temperatura de reacción definida de al menos aproximadamente 210 °C, y se puede añadir el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido para crear una mezcla de reacción usada para preparar alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido, de tal modo que el alquilfosfonato de diarilo se puede preparar sin proporcionar un catalizador adicional.

- Ventajosamente, los alquilfosfonatos de diarilo producidos según la invención se pueden preparar en un único recipiente, por lo que puede no ser necesario aislar o purificar los productos intermedios. Además, se pueden minimizar o eliminar subproductos tales como arilfosfito de dialquilo, fosfito de triarilo, ariloles, metoxiariloles, alquilfosfatos de diarilo, metilfosfito de diarilo y fosfito de triarilo residual, por lo que pueden no ser necesarias una o más etapas de separación en las que se eliminan los subproductos. En ciertas realizaciones, el fosfato de triarilo se puede evitar como subproducto. Por lo tanto, los alquilfosfonatos de diarilo producidos por la presente invención pueden ser más fáciles de purificar o de producir a un nivel de pureza suficiente para las reacciones subsiguientes.

Usando la presente invención se pueden producir una amplia variedad de alquilfosfonatos diaromáticos. Estos se pueden usar como monómeros en la síntesis de polímeros, tales como, pero no limitados a polifosfonatos y copolímeros de carbonatos y fosfonatos. Estos polímeros tienen una excepcional resistencia al fuego y son útiles en una amplia variedad de aplicaciones encontradas en la vida cotidiana.

- Una vez descrita la forma general de la invención, se puede obtener una comprensión más completa de la misma por referencia a los siguientes ejemplos que se proporcionan solamente para propósitos de ilustración y no limitan la invención.

Ejemplo de referencia 1

- 7,0 % de Exceso de Fosfito de Trimetilo y 1 % en peso Yodometano. Como recipiente de reacción se usó un matraz de 5 litros equipado con un agitador superior, baño de aceite, embudo de adición, condensador refrigerado por agua con corriente de nitrógeno, y termómetro. El matraz se cargó con 2.560 gramos (8,0 moles) de fosfito de trifenilo y 36,8 gramos (0,256 moles, 1 % en peso de los reactantes totales) de yodometano, y estos componentes se mezclaron a temperatura ambiente. Esta mezcla se calentó bajo N₂ a una temperatura de reacción de 240 °C. Durante el calentamiento, no se observa proceso exotérmico o reflujo. Durante el calentamiento ocurrió alguna decoloración, pero ésta desaparece después de la adición del fosfito de trimetilo. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción se añadió desde un embudo de alimentación una disolución de 550 gramos (4,3 moles, 7,0 % de exceso

molar) de fosfito de trimetilo durante 3 horas. Después de la adición, la temperatura de reacción de 240 °C se mantuvo durante una hora adicional. A continuación se enfrió el producto a temperatura ambiente y se analizó.

Los productos en bruto se analizaron por cromatografía de gases. Para establecer los tiempos de retención se usaron patrones puros de cada material de partida y del producto. A partir de este análisis, se midieron la cantidad del producto deseado, los materiales de partida residuales, y cualquiera de los productos secundarios. La mezcla de reacción en bruto se diluyó con acetona y se inyectó en el cromatógrafo de gases. Todos los picos medidos se asignaron una estructura química. El análisis de la mezcla mediante cromatografía de gases dio los siguientes resultados:

Fenilosfio de dimetilo (DMPP(i)) = 3,25 %

Metilfosfonato de difenilo (DPP) = 94,70 %

Fosfato de trifenilo (TPP (a)) = 2,05 %

Fenol = 0,0 %

Yodobenceno = 0,0 %.

Ejemplo 2-4

0,80 % de Exceso de Fosfito de Trimetilo y 0,15 % en peso de Yodometano. En cada uno de los Ejemplos 2-4, como recipiente de reacción se usó un matraz de 12 litros equipado con un agitador superior, baño de aceite, embudo de adición, condensador refrigerado por agua con corriente de nitrógeno, y termómetro. El matraz se cargó con 6.773 gramos (21,17 moles) de fosfito de trifenilo y 12 gramos (0,084 moles, 0,15 % en peso de los reactantes totales) de yodometano, y estos componentes se mezclaron a temperatura ambiente. A continuación esta mezcla se calentó bajo N₂ a una temperatura de reacción de 240 °C. Durante el calentamiento, no se observa reacción exotérmica o reflujo. Durante el calentamiento ocurrió alguna decoloración, pero ésta desaparece después de la adición del fosfito de trimetilo. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción se añadió una disolución de 1.365 gramos (10,67 moles, 0,80 % de exceso molar) de fosfito de trimetilo desde un embudo de alimentación durante 3-3,5 horas. No se observó reflujo durante la alimentación del fosfito de trimetilo. Después de la adición, la temperatura de reacción de 240 °C a 260 °C se mantuvo durante la reacción. La reacción se finaliza después de que la cromatografía de gases realizada en la mezcla de reacción mostraba que no se podían detectar trazas de los materiales de partida. Los resultados del análisis de la mezcla por cromatografía de gases se presentan en la Tabla 1. La Tabla 1 muestra el producto (metilfosfonato de difenilo (DPP)) y los subproductos de la reacción (fosfato de trifenilo (TPP(a)), fenol e yodobenceno).

Nº Ejemplo	DPP%	TPP(a)%	Fenol%	Yodobenceno%
2	99,4	0,6	0,0	0,0
3	99,1	0,9	0,0	0,0
4	98,7	0,0	1,3	0,0

Ejemplo 5-7

1,17% de Exceso de Fosfito de Trimetilo y 0,10 % en peso de Yodometano. En cada uno de los Ejemplos 5-7, como recipiente de reacción se usó un matraz de 12 litros equipado con un agitador superior, baño de aceite, embudo de adición, condensador refrigerado por agua con corriente de nitrógeno, y termómetro. El matraz se cargó con 6.773 gramos (21,17 moles) de fosfito de trifenilo y 8,0 gramos (0,056 moles, 0,10 % en peso de los reactantes totales) de yodometano, y estos componentes se mezclaron a temperatura ambiente. A continuación se calentó esta mezcla bajo N₂ a una temperatura de reacción de 240 °C. Durante el calentamiento, no se observa reacción exotérmica o reflujo. Durante el calentamiento ocurrió alguna decoloración, pero ésta desaparece después de la adición del fosfito de trimetilo. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción, se añadió una disolución de 1.370 gramos (10,71 moles, 1,17% de exceso molar) de fosfito de trimetilo desde un embudo de alimentación durante 3-3,5 horas. No se observó reflujo durante la alimentación del fosfito de trimetilo. Después de la adición, se mantuvo la temperatura de reacción de 240 °C a 260 °C durante la reacción. La reacción se finaliza después de que la cromatografía de gases realizada en la mezcla de reacción mostraba que no se podían detectar trazas de los materiales de partida. Los resultados del análisis de la mezcla por cromatografía de gases se presentan en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra el producto (metilfosfonato de difenilo (DPP)) y los subproductos de la reacción (fosfato de trifenilo (TPP(a)), fenol e yodobenceno).

Nº Ejemplo	DPP%	TPP(a)%	Fenol%	Yodobenceno%
5	99,5	0,0	0,5	0,0
6	99,5	0,0	0,5	0,0
7	98,4	0,0	1,6	0,0

Ejemplo 8-10

5 1,25 % de Exceso de Fosfito de Trimetilo y 0,074 % en peso de Yodometano. En cada uno de los Ejemplos 8-10, como recipiente de reacción se usó un matraz de 12 litros equipado con un agitador superior, baño de aceite, embudo de adición, condensador refrigerado por agua con corriente de nitrógeno, y termómetro. El matraz se cargó con 6.773 gramos (21,17 moles) de fosfito de trifenilo y 6,0 gramos (0,042 moles, 0,074% en peso de los reactantes totales) de yodometano, y estos componentes se mezclaron a temperatura ambiente. A continuación se calentó esta mezcla bajo N₂ a una temperatura de reacción de 240 °C. Durante el calentamiento, no se observa reacción exotérmica o reflujo. Durante el calentamiento ocurrió alguna decoloración, pero ésta desaparece después de la adición del fosfito de trimetilo. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción, se añadió una disolución de 1.372 gramos (10,72 moles, 1,25 % de exceso molar) de fosfito de trimetilo desde un embudo de alimentación durante 3-3,5 horas. No se observó reflujo durante la alimentación del fosfito de trimetilo. Después de la adición, la temperatura de reacción de 240 °C a 260 °C se mantuvo durante de la reacción. La reacción se finaliza después de que la cromatografía de gases realizada en la mezcla de reacción mostraba que no se podían detectar trazas de los materiales de partida. Los resultados del análisis de la mezcla por cromatografía de gases se presentan en la Tabla 3. La Tabla 3 muestra el producto (metilfosfonato de difenilo (DPP)) y los subproductos de la reacción (fosfato de trifenilo (TPP(a)), fenol e yodobenceno).

Nº Ejemplo	DPP%	TPP(a)%	Fenol%	Yodobenceno%
8	99,3	0,0	0,7	0,0
9	100	0,0	0,0	0,0
10	99,4	0,0	0,6	0,0

Ejemplo 11

0,80 % de Exceso de Fosfito de Trimetilo y 0,074 % en peso de Yodometano. Como recipiente de reacción se usa un matraz de 12 litros equipado con un agitador superior, baño de aceite, embudo de adición, condensador refrigerado por agua con corriente de nitrógeno, y termómetro. El matraz se cargó con 6.773 gramos (21,17 moles) de fosfito de trifenilo y 6,0 gramos (0,042 moles, 0,074% en peso de los reactantes totales) de yodometano, y estos componentes se mezclaron a temperatura ambiente. A continuación esta mezcla se calentó bajo N₂ a una temperatura de reacción de 240 °C. Durante el calentamiento, no se observa reacción exotérmica o reflujo. Durante el calentamiento ocurrió alguna decoloración, pero ésta desaparece después de la adición del fosfito de trimetilo. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción, se añadió una disolución de 1.365 gramos (10,67 moles, 0,80 % de exceso molar) de fosfito de trimetilo desde un embudo de alimentación durante 3-3,5 horas. No se observó reflujo durante la alimentación del fosfito de trimetilo. Después de la adición, la temperatura de reacción de 240 °C a 260 °C se mantuvo durante la reacción. La reacción se finaliza después de que cromatografía de gases realizada en la mezcla de reacción mostraba que no se podían detectar trazas de los materiales de partida. Los resultados del análisis de la mezcla por cromatografía de gases son los siguientes:

Metilfosfonato de difenilo (DPP) = 98,65 %

35 Fosfato de trifenilo (TPP(a)) = 0,0 %

Fenol = 1,35 %

Yodobenceno = 0,0 %

REIVINDICACIONES

1.- Un método para preparar alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido que comprende:

proporcionar al menos un fosfito de triarilo opcionalmente sustituido;

añadir al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido al menos un catalizador de alquilación, mediante el cual se forma una mezcla catalítica de fosfito de triarilo;

calentar la mezcla catalítica de fosfito de triarilo a una temperatura de reacción de desde 210 °C a 260 °C;

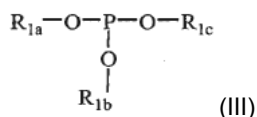
añadir a la mezcla catalítica de fosfito de triarilocaliente

(i) al menos un fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido en un exceso molar del 0,01 % al 3,0 % en base al fosfito de triarilo opcionalmente sustituido; y

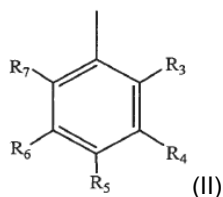
hacer reaccionar la mezcla catalítica de fosfito de triarilo y el al menos un fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido para formar el alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido.

2.- El método de la reivindicación 1, en donde el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido está en un exceso molar del 0,01 % al 1 % del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido.

3.- El método de la reivindicación 1, en donde el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido es de fórmula general (III):

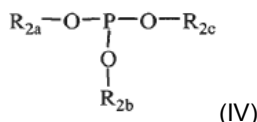


en donde R_{1a} , R_{1b} y R_{1c} son cada uno, independientemente, de fórmula general (II):



en donde R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R_7 se seleccionan cada uno, independientemente, de hidrógeno, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo de C_1 - C_{20} , un aromático, un haluro, éter de alquilo de C_1 - C_{20} , haluro de bencilo, éter de bencilo, éter aromático y una combinación de los mismos, en donde preferiblemente el fosfito de triarilo opcionalmente sustituido es fosfito de trifenilo.

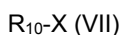
4.- El método de la reivindicación 1, en donde el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido es de fórmula general (IV):



en donde R_{2a} , R_{2b} y R_{2c} son cada uno, independientemente, alquilos de C_1 - C_{20} , en donde preferiblemente el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido es fosfito de trimetilo.

5.- El método de la reivindicación 1, en donde el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido se añade a la mezcla catalítica caliente mediante un método seleccionado de: añadir el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido por debajo de una superficie de la mezcla catalítica de fosfito de trialquilo caliente; añadir el fosfito de trialquilo opcionalmente sustituido sobre la parte superior de una superficie de la mezcla catalítica de fosfito de triarilo caliente; y una combinación de los mismos.

6.- El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de alquilación es un haluro de alquilo de fórmula general (VII):



en donde R_{10} es alquilo de C_1 - C_{20} ; y

X es un haluro, en donde preferiblemente el catalizador de alquilación es CH_3I .

7.- El método de la reivindicación 1, en donde la cantidad del catalizador de alquilación es menos del 0,15 % en peso de un peso total del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido y del fosfito de triarilo opcionalmente sustituido.

5 8.- El método de la reivindicación 1, que comprende además mantener la temperatura de reacción durante las etapas de adición y de reacción.

9.- El método de la reivindicación 1, en donde el alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido preparado comprende fosfito de triarilo opcionalmente sustituido en una cantidad de menos del 1 %.

10.- El método de la reivindicación 1, en donde el alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido preparado comprende haluro de arilo opcionalmente sustituido en una cantidad de menos del 1 %.

10 11.- El método de la reivindicación 1, que comprende además el uso del alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido preparado en reacciones posteriores sin purificar el alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido.

12. El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla catalítica de fosfito de triarilo se almacena por un período indefinido de tiempo antes del calentamiento.