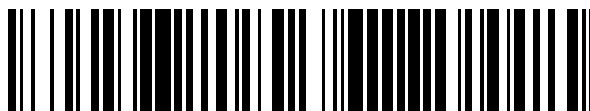


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 757**

51 Int. Cl.:

**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: **17.10.2006 E 06849055 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 1940855**

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

30 Prioridad:

**18.10.2005 US 727619 P**

**18.10.2005 US 727680 P**

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

**08.10.2015**

73 Titular/es:

**FRX POLYMERS, INC. (100.0%)**

**200 Turnpike Road  
Chelmsford, MA 01824, US**

72 Inventor/es:

**FREITAG, DIETER y  
HADJIKYRIACOU, SAVVAS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**Observaciones :**

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

**ES 2 547 757 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

5 Se conocen diversos métodos para la síntesis de alquilfosfonatos diaromáticos. Se describen métodos para fabricar alquilfosfonatos diaromáticos en las Patentes de Estados Unidos Nº 4.152.373 y 4.377.537, por ejemplo. En la Patente de Estados Unidos Nº 4.152.373, se preparan alquilfosfonatos diaromáticos por la reacción de un fosfito triaromático específicamente trifenílfosfito y metanol en presencia de una cantidad catalítica de yoduro de metilo. Las temperaturas de reacción son superiores al punto de ebullición del metanol (-65 °C), y en consecuencia requieren una adición relativamente lenta de metanol con el fin de evitar la ebullición del reactor. En esta reacción, el fenol es un subproducto que se destila a partir del producto en una etapa separada.

15 La Patente de Estados Unidos Nº 4.377.537 describe un método para sintetizar metilfosfonatos diaromáticos mediante la reacción de un triarilfosfito (específicamente trifenílfosfito) y trialquilfosfito (específicamente trimetilfosfito) en presencia de una cantidad catalítica de yoduro de metilo. La reacción típicamente implica calentar los componentes a una temperatura final de aproximadamente 230 °C durante hasta 1 hora. Las reacciones exotérmicas para este proceso se producen en dos regiones de temperatura, la primera aproximadamente a 100 °C, y la segunda cercana a 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 la Patente de Estados Unidos Nº 4.377.537 se limita a una producción a pequeña escala de alquilfosfonatos diaromáticos.

El documento DE 274755 describe un método para preparar alquilfosfonatos combinando triarilfosfito con un ácido sulfónico perfluorado a una temperatura definida y haciendo reaccionar la combinación con metanol.

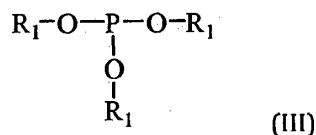
25 El documento DE 4302958 describe un método para recuperar yodo de metilo absorbiendo el yodo de metilo sobre trifenílfosfito en presencia de gas nitrógeno. Después, el yodo de metilo absorbido se usa para catalizar una reacción posterior. Honig, Milton L. y col "A Convenient Synthesis de Diaryl Methylphosphonates and Transesterification Products Therefrom", Journal of Organic Chemistry, 42(2), 379-381, 1977 describe un método en el que se añaden metanol y el yoduro de metilo a triarilfosfito calentado.

30 Aunque están disponibles en el mercado algunos alquilfosfonatos diaromáticos (por ejemplo, difenilmetilfosfonato) (Número de registro 7526-26-3), son relativamente caros.

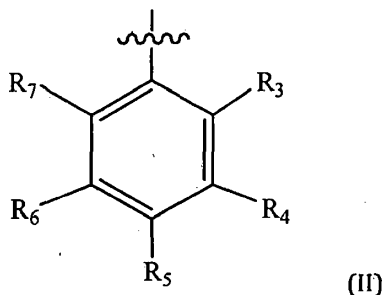
Resumen

35 Las realizaciones de la invención descritas en el presente documento incluyen un método para preparar alquilfosfonato de diarilo como se define en la reivindicación 1. El método puede proporcionar alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido que no contiene sustancialmente triarilfosfito. En algunas realizaciones, el trialquilfosfito opcionalmente sustituido, o el alcohol opcionalmente sustituido, puede ser al menos del 20 % al 40 % de exceso molar en relación al triarilfosfito opcionalmente sustituido, y en otras, el trialquilfosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido puede estar en un 13 % de exceso molar en relación al triarilfosfito opcionalmente sustituido.

45 En algunas realizaciones, el triarilfosfito opcionalmente sustituido puede ser de fórmula general (III):



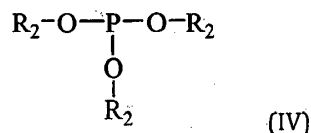
en la que R<sub>1</sub> puede ser de fórmula general (II):



en la que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, independientemente puede seleccionarse entre hidrógeno, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un aromático, un haluro, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> éter, haluro de bencilo, éter bencílico, éter aromático y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el triarilfosfito opcionalmente sustituido puede ser trifenilfosfito.

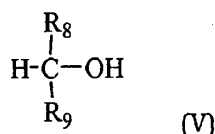
5

En algunas realizaciones, el trialquilfosfito opcionalmente sustituido puede ser de fórmula general (IV):



10 en la que R<sub>2</sub> puede ser un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>. En ciertas realizaciones, el trialquilfosfito opcionalmente sustituido puede ser trimetilfosfito.

En las realizaciones, el alcohol opcionalmente sustituido puede ser de fórmula general (V):



15

donde R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> pueden ser independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, y en ciertas realizaciones, el alcohol opcionalmente sustituido puede ser metanol.

20 En las realizaciones, la mezcla que comprende trialquilfosfito opcionalmente sustituido o alcohol opcionalmente sustituido y el catalizador pueden añadirse bajo una superficie del triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado, y en algunas realizaciones, el trialquilfosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido y el catalizador pueden añadirse sobre la parte superior de una superficie del triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado.

25

El catalizador de las realizaciones puede ser un catalizador de alquilación, y en ciertas realizaciones puede ser CH<sub>3</sub>I.

30 En algunas realizaciones, la temperatura de la reacción definida puede ser al menos superior a la temperatura de la mayor exotermia de las exotermias creadas cuando los reactantes se mezclan entre sí a temperatura ambiente y se calientan, y en otras realizaciones, la temperatura de la reacción definida puede ser de 210 °C a 260 °C. En realizaciones alternativas, la temperatura de la reacción definida puede mantenerse durante la adición del trialquilfosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido y un catalizador.

35 En las realizaciones, pueden formarse subproductos sustancialmente no tóxicos cuando el alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido preparado usando los métodos que se han descrito anteriormente se usa en reacciones posteriores.

40 Otras realizaciones de la invención pueden incluir métodos para preparar alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido incluyendo el calentamiento de triarilfosfito opcionalmente sustituido con un catalizador como se define en la reivindicación 1 a una temperatura de reacción de 210 °C a 260 °C, añadir una mezcla que incluye trialquilfosfito opcionalmente sustituido en un exceso molar al menos del 10 % al 50 % en relación al triarilfosfito opcionalmente sustituido y un catalizador con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado, o añadir una mezcla que comprende alcohol opcionalmente sustituido en un exceso molar al menos del 10 % al 50 % en relación al triarilfosfito opcionalmente sustituido y un catalizador con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado, mantener la temperatura de reacción durante la adición del trialquilfosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido y un catalizador, hacer reaccionar con el triarilfosfito opcionalmente sustituido y trialquilfosfito opcionalmente sustituido o alcohol opcionalmente sustituido para formar alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido, y proporcionar diarilalquilfosfonato opcionalmente sustituido que no contiene sustancialmente triarilfosfito opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, el trialquilfosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido pueden ser al menos del 20 % al 40 % de exceso molar en relación al triarilfosfito opcionalmente sustituido, y en otras, el trialquilfosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido puede estar en un 13 % de exceso molar en relación al triarilfosfito opcionalmente sustituido.

55 En algunas realizaciones, la temperatura de reacción es de 210 °C a 260 °C, y en otras, la temperatura de reacción es de 230 °C a aproximadamente 260 °C.

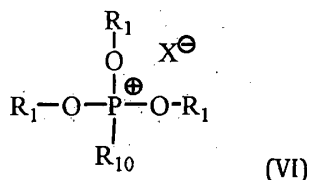
Todavía otras realizaciones de la invención incluyen métodos para preparar alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido incluyendo combinar triarilfosfito opcionalmente sustituido y al menos un catalizador para formar una mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituida, calentar la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituida, añadir al menos un triarilfosfito opcionalmente sustituido al mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado, o añadir al menos un alcohol opcionalmente sustituido a la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado, y hacer reaccionar la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituida y triarilfosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido para formar alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido.

En algunas realizaciones, el catalizador puede ser un catalizador de alquilación, y en otras, el catalizador puede ser  $\text{CH}_3\text{I}$ . La mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido de las realizaciones puede ser sustancialmente estable, y puede comprender un exceso de triarilfosfito opcionalmente sustituido en relación con el catalizador. Aún en otras realizaciones, la reacción usando la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituida puede realizarse a alta temperatura sustancialmente sin pérdida de catalizador.

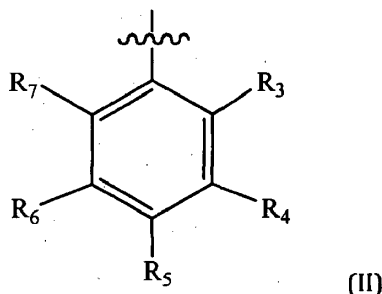
En la invención, el catalizador es un haluro de alquilo de fórmula general (VII)



en la que  $\text{R}_{10}$  es alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  y X es un haluro. En ciertas realizaciones el catalizador puede ser de fórmula general (VI)



en la que  $\text{R}_1$  es de fórmula general (II)



en la que  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$ ,  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  y  $\text{R}_7$ , puede seleccionarse independientemente entre hidrógeno, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ , un arilo, un haluro, alquil  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  éter, éter bencílico, éter aromático y combinaciones de los mismos,  $\text{R}_{10}$  es alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  y X es un haluro.

#### Descripción detallada

Antes de describir las presentes composiciones y métodos, se ha de entender que se limitan a las composiciones, metodologías o protocolos descritos, por cuanto estos pueden variar. También se ha de entender que la terminología usada en la descripción tiene la finalidad de describir solamente versiones o realizaciones particulares, y no se pretende limitar el alcance de la presente invención que se limitará tan sólo por las reivindicaciones adjuntas.

También hay que señalar que, como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el" o "la" incluyen referencias plurales a menos que el contexto indique lo contrario con claridad. A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente texto tienen los mismos significados que se entienden comúnmente por un experto en la técnica. Aunque puede usarse cualquier método y material similares o equivalentes a los descritos en el presente documento en la práctica o ensayo de las realizaciones desveladas, a continuación se describen los métodos, dispositivos y materiales preferidos.

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

50

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

El término "alquilo" o "grupo alquilo" se refiere a un hidrocarburo o grupo ramificado o no ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, tales como, pero sin limitación, 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 sin ramificar en los que todos o algunos de los carbonos se disponen en un anillo, tales como, pero sin limitación ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo y similares. La expresión "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 hidrocarburo aromáticos monovalentes que consisten en uno o más anillos condensados en los que al menos un anillo es aromático en la naturaleza. Los arilos pueden incluir, pero sin limitación sistemas anulares fenilo, naftilo, bifenilo y similares. El grupo arilo puede estar sin sustituir o sustituido con una diversidad de sustituyentes incluyendo, pero sin limitación alquilo, alqueno, haluro, éter bencílico, alquilico o aromático, nitro, ciano y similares y combinaciones de los mismos.

"Sustituyente" se refiere a un grupo molecular que reemplaza un hidrógeno en un compuesto y puede incluir, pero sin limitación, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, aromático o arilo, haluro (F, Cl, Br, I), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> éter, éter bencílico, éter aromático o arílico, hidroxilo, alcoxi, amino, alquilamino (-NHR'), dialquilamino (-NR'R'') u otros grupos que no interfieran con la formación del alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido.

Como se define en el presente documento, un "arilol" o un "grupo arilol" es un grupo arilo con un hidroxilo, OH, sustituyente del grupo en el anillo arilo. Los ejemplos no limitantes de un arilol son fenol, naftol y similares. Puede usarse una amplia diversidad de ariloles en las realizaciones de la invención y están disponibles en el mercado.

El término "alcanol" o "grupo alcanol" se refiere a un compuesto que incluye un alquilo de 1 a 20 átomos de carbono o más que tiene al menos un sustituyente del grupo hidroxilo. Los ejemplos de alcanoles incluyen, pero sin limitación, metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1,1- dimetiletanol, hexanol, octanol y similares. Los grupos alcanol pueden estar opcionalmente sustituidos con sustituyentes 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 que tienen al menos un sustituyente del grupo hidroxilo. El hidroxilo puede disponerse en cualquier configuración isomérica (cis o trans). Los alquenos pueden sustituirse adicionalmente con uno o más sustituyentes como se ha descrito anteriormente y pueden usarse en lugar de alcanoles en algunas realizaciones de la invención. Los alquenos se conocen por los expertos en la técnica y pueden estar fácilmente disponibles en el mercado.

Las realizaciones de la presente invención pueden incluir métodos para fabricar alquilfosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos, alquilfosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos preparados usando dichos métodos, y composiciones relacionadas con estos métodos. El método de algunas realizaciones pueden incluir combinar triarilfosfito opcionalmente sustituido con al menos un 10 % de exceso molar de triarilfosfito opcionalmente sustituido o alcanol opcionalmente sustituido y una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador. El triarilfosfito opcionalmente sustituido se calienta a una temperatura de reacción definida antes de la adición del triarilfosfito opcionalmente sustituido o el alcanol opcionalmente sustituido, y esta mezcla de reacción puede hacerse reaccionar para formar alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido. Sin desear quedar ligado a la teoría, la combinación de los a temperatura ambiente y el calentamiento a una temperatura de reacción adecuada puede inducir una reacción exotérmica no controlada para producir potencialmente la creación de una exotermia violeta.

En ciertas realizaciones, puede formarse alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido inmediatamente tras la adición del triarilfosfito opcionalmente sustituido o alcanol opcionalmente sustituido al triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado. En otras realizaciones, el calor generado por la reacción puede regularse por la velocidad a la que el triarilfosfito opcionalmente sustituido o el alcanol opcionalmente sustituido se añaden al triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado. Por lo tanto, el triarilfosfito opcionalmente sustituido o el alcanol opcionalmente sustituido pueden añadirse usando un método controlado, tal como, por ejemplo, goteo desde arriba o bombeo desde debajo de la superficie de la mezcla de reacción.

El triarilfosfito opcionalmente sustituido y una cantidad catalíticamente eficaz de un catalizador, tal como, pero sin limitación, un haluro de metilo puede combinarse para formar una mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido estable. La mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido puede almacenarse tras su preparación a temperatura ambiente durante un periodo indefinido de tiempo, y/o la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituida puede calentarse a una temperatura de reacción definida y la producción de alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido puede iniciarse mediante la adición de al menos un 10 % de exceso molar de alcanol opcionalmente sustituido o triarilfosfito opcionalmente sustituido a la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado. La mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido de las realizaciones puede contener adicionalmente un exceso de triarilfosfito opcionalmente sustituido en relación con el catalizador.

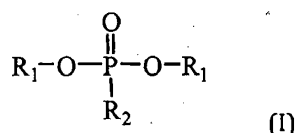
Sin desear quedar ligado a la teoría, cuando se combina con el catalizador, el triarilfosfito opcionalmente sustituido puede reaccionar con el catalizador para formar la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituida de tal forma que se no se produzca sustancialmente ninguna reacción de Arbuzov, y no se produce sustancialmente ninguna exotermia. Además, la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido puede aumentar sustancialmente el punto de ebullición del catalizador de tal forma que la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituida puede calentarse a una temperatura superior a 40 °C sin sustancialmente ninguna pérdida de actividad catalítica. Por lo tanto, la producción de alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido puede tener lugar a alta temperatura sin sustancialmente ninguna pérdida del catalizador debido a la vaporización del catalizador tal como puede ocurrir cuando el catalizador se añade con el trialquifosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido o se añade individualmente mediante goteo en la reacción o bombeo desde debajo de la superficie de reacción.

En ciertas realizaciones, el alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido puede formarse inmediatamente tras la adición del trialquifosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido a la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado. En otras realizaciones, el calor generado por la reacción puede regularse por la velocidad a la que el trialquifosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido se añaden a la mezcla catalítica de trialquifosfito opcionalmente sustituido calentado. Por lo tanto, el trialquifosfito opcionalmente sustituido o el alcohol opcionalmente sustituido pueden añadirse usando un método controlado, tal como, por ejemplo, goteo desde arriba o bombeo desde debajo de la superficie de la mezcla de reacción.

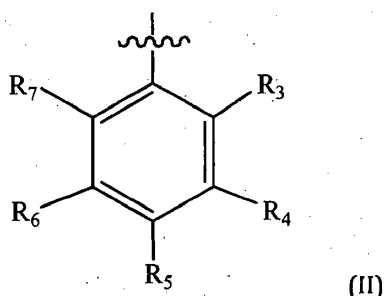
La temperatura de la reacción definida es al menos mayor que la mayor exotermia cuando los componentes se mezclan a temperatura ambiente y se calientan permitiendo que se produzca la reacción, y en ciertas realizaciones, la temperatura de reacción puede ser al menos superior a la temperatura de la mayor exotermia y por debajo de la temperatura a la que el alquifosfonato de diarilo opcionalmente sustituido producido se degrada térmicamente. La temperatura de reacción es de 210 °C a 260 °C, y preferiblemente, la temperatura de reacción puede ser de 230 °C a 260 °C. Sin desear quedar ligado a la teoría, la gran exotermia no controlada observada, cuando los reactantes se combinan a temperatura ambiente y se calientan, puede eliminarse realizando la reacción a una temperatura al menos superior a la exotermia mayor y la volatilidad de la mezcla de reacción puede reducirse permitiendo que la reacción se produzca de forma más segura.

Los alquifosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos preparados por cualquiera de los métodos que se han descrito anteriormente pueden estar sustancialmente libres de contaminantes, tales como, por ejemplo, triarilfosfito opcionalmente sustituido residual que puede permitir que los alquifosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos preparados usando métodos de las realizaciones de la invención se usen en reacciones de condensación posteriores sin sustancialmente ninguna formación de subproductos tóxicos.

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

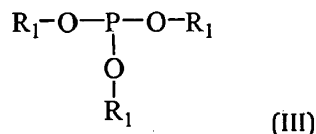


en la que R<sub>2</sub> puede ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y R<sub>1</sub> puede ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II):



donde R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> pueden ser independientemente cualquier sustituyente que incluya, pero sin limitación, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, grupo arilo, trifluorometilo, nitro, ciano, haluro (F, Cl, Br, I), alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> éter, éter bencílico, éter aromático o arílico, o versiones opcionalmente sustituidas de estos, y R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> están básicamente sin afectar por la reacción. En ciertas realizaciones, el alquifosfonato de diarilo puede ser difenilmetilfosfonato.

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



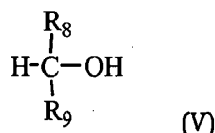
5 donde R<sub>1</sub> puede ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II), y en algunas realizaciones, el triarilfosfito puede ser trifenilfosfito.

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



10 donde R<sub>2</sub> puede ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, y en algunas realizaciones, el trialquilfosfito puede ser trimetilfosfito.

15 Los alcoholes opcionalmente sustituidos de las realizaciones presentadas en el presente documento, pueden ser de fórmula general (V):



20 donde R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> pueden ser independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, y en algunas realizaciones, el alcohol opcionalmente sustituido puede ser metanol.

25 Pueden usarse diversas relaciones molares de los reactantes en las realizaciones de la invención. El alcohol opcionalmente sustituido o el trialquilfosfito opcionalmente sustituido se proporcionan en un exceso molar con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el alcohol opcionalmente sustituido o el trialquilfosfito opcionalmente sustituido pueden estar al menos en un 50 % de exceso molar con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido, y en otras realizaciones, el alcohol opcionalmente sustituido o el trialquilfosfito opcionalmente sustituido puede ser al menos un 10 % de exceso molar con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido. Aún en otras realizaciones, el alcohol opcionalmente sustituido o el trialquilfosfito opcionalmente sustituido pueden estar en un exceso molar al menos del 10 % al 50 % con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido o al menos del 20 % al 40 % con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, el alcohol opcionalmente sustituido o el trialquilfosfito opcionalmente sustituido pueden estar en un exceso con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido del 13 %.

35 En realizaciones en las que el alcohol opcionalmente sustituido o el trialquilfosfito opcionalmente sustituido pueden estar en un exceso molar con respecto al triarilfosfito opcionalmente sustituido, el alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido producido puede no contener sustancialmente ningún contaminante, tal como, por ejemplo, triarilfosfito opcionalmente sustituido residual. El triarilfosfito opcionalmente sustituido residual puede ser difícil de purificar a partir de alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido ya que los puntos de ebullición de los dos compuestos son similares, y el triarilfosfito opcionalmente sustituido puede no destilarse del alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido. Además, incluso una pequeña cantidad, por ejemplo, menos del 1 % del producto total, de triarilfosfito opcionalmente sustituido residual puede reaccionar con bisfenoles conjugados y puede reducirse para formar fosfinas tóxicas. Además, el bisfenol oxidado puede formar subproductos de colores. En cualquier caso, el polifosfonato oligomérico resultante puede estar contaminado e inutilizable.

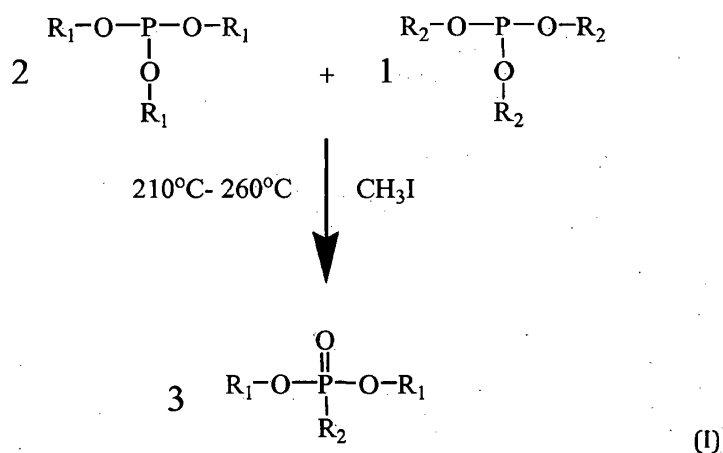
45 En algunas realizaciones, el catalizador puede incluir, pero sin limitación, cloruros de alquilo, bromuros de alquilo y yoduros de alquilo en los que los grupos alquilo puede llevar uno o más de una diversidad de sustituyentes. En otras realizaciones, yoduro de metilo puede ser el catalizador. La cantidad de catalizador añadido a la reacción puede variar entre las realizaciones y puede ser del 0,01 % al 10 % en peso con respecto al triarilfosfito. En otras realizaciones, el catalizador puede ser del 0,5 % al 5 % en peso con respecto al triarilfosfito.

50 El método de la presente invención no se limita por cómo se añade un catalizador.

55 En las realizaciones, puede añadirse uno o más reactantes y/o catalizadores desde arriba sobre la superficie superior de la mezcla de reacción. Por ejemplo, puede añadirse alcohol opcionalmente sustituido a una mezcla de reacción que contiene triarilfosfito opcionalmente sustituido y un catalizador mediante un embudo de adición.

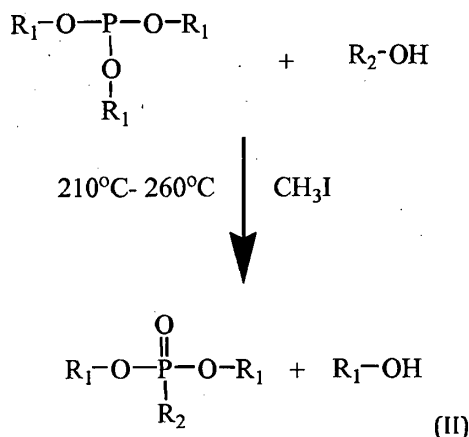
Después, el alcohol opcionalmente sustituido puede añadirse por goteo sobre la superficie de la mezcla de reacción de una manera controlada. En otras realizaciones, el alcohol opcionalmente sustituido, puede bombearse en la mezcla de reacción añadiendo así el alcohol opcionalmente sustituido desde debajo de la superficie de la mezcla de reacción. Los componentes de bombeo en una mezcla de reacción pueden permitir que se proporcione una corriente constante de trialquilfosfito opcionalmente sustituido o alcohol opcionalmente sustituido al triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado. O, el alcohol opcionalmente sustituido puede proporcionarse a la mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido calentado desde debajo de la superficie de la mezcla de reacción de una manera controlada. Sin desear quedar ligado a la teoría, la adición de componentes tales como alcohol opcionalmente sustituido, trialquilfosfito opcionalmente sustituido, desde debajo de la superficie de la mezcla de reacción puede permitir un mejor tiempo de residencia del componente en la mezcla de reacción que aumenta el tiempo en el que los reactantes pueden reaccionar, ya que el calor desprendido durante la reacción o la temperatura de la reacción definida pueden ser de tal forma que uno o más de estos componentes se retiren por evaporación de la mezcla de reacción si se añaden a la superficie de la mezcla de reacción. Añadir los componentes de reacción desde abajo puede dar como resultado una mejor eficacia de la reacción, mejor tiempo de conversión y mejor rendimiento del producto. En otras realizaciones, la velocidad de alimentación del trialquilfosfito opcionalmente sustituido o alcohol opcionalmente sustituido puede aumentarse mediante el bombeo de estos componentes bajo la superficie de la mezcla de reacción reduciendo el tiempo de reacción en comparación con el método de adición de la parte superior en hasta la mitad.

Sin desear quedar ligado a la teoría, en las realizaciones en las que triarilfosfito opcionalmente sustituido se hace reaccionar con trialquilfosfito opcionalmente sustituido, la síntesis de alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido puede producirse como se ilustra en el esquema (I):



en el que R<sub>1</sub> puede ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II) y R<sub>2</sub> puede ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

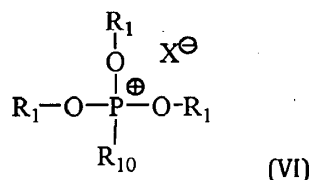
En las realizaciones en las que triarilfosfito se hace reaccionar con alcohol opcionalmente sustituido, la síntesis de alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido puede producirse como se ilustra en el esquema (II):



en el que R<sub>1</sub> puede ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II) y R<sub>2</sub> puede ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.



La mezcla catalítica de triarilfosfito opcionalmente sustituido puede formarse combinando triarilfosfito opcionalmente sustituido con un catalizador tal como, por ejemplo, un catalizador de haluro de metilo, y puede calentarse a una temperatura de reacción definida antes de la adición de trialquilfosfito opcionalmente sustituido o alcohol opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, el triarilfosfito opcionalmente sustituido puede formar un complejo con el catalizador sin experimentar una reacción de Arbuzov que da como resultado un catalizador de fórmula general (VI):



en la que  $\text{R}_1$  puede ser un grupo aromático o arilo, o un grupo arilo sustituido de fórmula (II);  $\text{R}_{10}$  puede ser hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ; y X puede ser un haluro, tal como F, Cl, Br o I. El catalizador de dichas realizaciones puede ser estable a temperatura ambiente, o calentarse a una temperatura de hasta  $260\text{ }^\circ\text{C}$  sin pérdida de actividad catalítica. La estabilidad del complejo catalítico puede ser de tal forma que el complejo de catalizador puede almacenarse durante un periodo de tiempo indefinido. La reacción mediante la cual el catalizador de las realizaciones se forma puede invertirse a alta temperatura. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el catalizador de fórmula general VI y el triarilfosfito opcionalmente sustituido pueden calentarse a una temperatura de la reacción definida de al menos  $210\text{ }^\circ\text{C}$  y pueden añadirse alcohol opcionalmente sustituido o trialquilfosfito opcionalmente sustituido para crear una mezcla de reacción usada para preparar alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido. En dichas realizaciones, el alquilfosfonato de diarilo opcionalmente sustituido puede prepararse sin proporcionar un catalizador adicional.

Ventajosamente, los alquilfosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos producidos por las realizaciones de la invención pueden prepararse en un único paso, por lo que no hay necesidad de aislar o purificar intermedios. Además, pueden minimizarse o eliminarse los subproductos, tales como dialquilarilfosfito, triarilfosfito opcionalmente sustituido, ariloles, metoxiarilos, alquilfosfatos de diarilo, metilfosfito de diarilo y triarilfosfito residual, por lo que pueden no ser necesarias una o más etapas de separación en las que los subproductos se retiran. En ciertas realizaciones, puede evitarse el triarilfosfito opcionalmente sustituido como un subproducto. Por lo tanto, los alquilfosfonatos de diarilo opcionalmente sustituidos producidos por la presente invención pueden ser más fáciles de purificar o producir a un nivel de pureza suficiente para reacciones posteriores.

Pueden producirse una amplia diversidad de alquilfosfonatos diaromáticos usando la presente invención. Estos pueden usarse como monómeros en la síntesis de polímeros, tales como, pero sin limitación, polifosfonatos y copolímeros de carbonatos y fosfonatos. Estos polímeros tienen una resistencia al fuego excepcional y son útiles en una gran diversidad de aplicaciones de la vida diaria.

Habiendo descrito generalmente la invención, puede obtenerse una comprensión más completa de la misma por referencia a los siguientes ejemplos que se proporcionan únicamente con fines de ilustración y no limitan la invención.

#### 40 EJEMPLOS 1-4

Todos los objetos de cristal se secaron al horno durante una noche a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  y se montaron en una purga de nitrógeno. Un matraz de 5 litros equipado con un agitador situado en la parte superior, un baño de aceite, un embudo de adición, un condensador enfriado con agua con derivación de nitrógeno, y se usó un termómetro como el recipiente de reacción. El matraz se cargó con 2480 gramos (8 mol) de trifenilfosfito. Cuando la temperatura del trifenilfosfito alcanzó  $235\text{ }^\circ\text{C}$ , se añadió gota a gota una solución de 563,2 gramos (4,54 moles) de trimetilfosfito y 36 gramos de yoduro de metilo durante un periodo de 5-6 horas. Esto representa un exceso del 13,4 % en mol del trifenilfosfito. Durante la adición, la temperatura del baño de aceite y la velocidad de adición se ajustaron para mantener la temperatura de la mezcla de reacción entre  $230\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ . Cuando la adición se completó, la temperatura del baño de aceite se ajustó a  $245\text{ }^\circ\text{C}$  y la mezcla de reacción se agitó durante una hora más y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. El rendimiento en bruto fue de 3060-3080 gramos.

El producto en bruto se purificó por destilación al vacío a través de una columna de 12 pulgadas. Típicamente, se tomó un precursor de 400-500 gramos de  $46\text{ a }108\text{ }^\circ\text{C}$  (0,03-0,1 mm de Hg). La fracción principal de 1700-1800 gramos se tomó de  $90\text{ a }104\text{ }^\circ\text{C}$  (0,03-0,05 mm de Hg) dejando un residuo útil de hasta 200 gramos. Se proporcionan detalles específicos para cada ejemplo en la Tabla 1 que se indica a continuación.

Tabla 1. Resumen de los Ejemplos 1-4

Ejemplo	Trifenilfosfito, g	Trimetilfosfito, g	Yoduro de metilo, g	Rendimiento en bruto, g
1	2480	563,2	36,0	3071
2	2480	563,2	36,0	3069
3	2480	563,2	36,0	3059
4	2480	563,2	36,0	3069

Los productos en bruto de cada uno de los ejemplos anteriores (1-4) se analizaron por cromatografía de gases. Se usaron estándares puros de cada material de partida y el producto para establecer los tiempos de retención. A partir de este análisis, se midió la cantidad del producto deseado, los materiales de partida residuales, y cualquier producto secundario. La mezcla de reacción en bruto se diluyó con acetona y se inyectó en el cromatógrafo de gases. Todos los picos medidos se asignaron a una estructura química. Los resultados se resumen en la Tabla 2. Es significativo que no está presente trifenilfosfito en la mezcla de reacción en bruto. Como resultado, no puede formarse ningún compuesto de fosfina cuando este monómero se usa posteriormente en reacciones de polimerización con difenoles.

Tabla 2. Resumen de los Análisis por Cromatografía de Gases de los Ejemplos 1-4

Ejemplo	Trifenilfosfito, % (material de partida)	Dimetilfenilfosfito, % (intermedio)	Difenilmetilfosfonato, % (producto)	Fenol, % (subproducto)	*Otro %
1	0,0	6,98	89,2	2,2	1,62
2	0,0	10,91	82,95	2,77	3,37
3	0,0	6,83	82,01	4,50	6,66
4	0,0	6,23	90,65	2,54	057

\*Otro consiste en uno o más de los siguientes; anisol, trimetilfosfito, difenil-metilfosfato.

## EJEMPLO 5 (COMPARATIVO)

Este ejemplo se realizó usando el mismo aparato y los mismos materiales de partida que se han descrito en los Ejemplos 1-4. En este caso, se usaron cantidades estequiométricas de los reactantes (es decir, ningún exceso de reactante). En el reactor se cargaron 310 g de trifenilfosfito (1 mol), 62 g de trifenilfosfito (0,5 mol), y 2 ml de yoduro de metilo. El reactor se calentó a 120 °C y una reacción exotérmica hizo que la temperatura subiera hasta 167 °C. La temperatura se mantuvo durante 30 minutos y después se aumentó a 215 °C. Una segunda reacción exotérmica hizo que la temperatura aumentase hasta 240 °C. La temperatura se mantuvo durante 30 minutos más y después se dejó enfriar.

El producto en bruto se analizó por gas cromatografía como se ha descrito previamente. Los resultados se presentan en la Tabla 3. Como se indica, el Ejemplo comparativo 5 que no usó ningún exceso del trialquilfosfito contiene una cantidad significativa de trifenilfosfito en el producto en bruto.

En un intento de retirar el trifenilfosfito, el producto en bruto se sometió a destilación al vacío a través de una columna vigreux de 12 pulgadas. La fracción principal del proceso de destilación al vacío aún contenía una cantidad significativa de trifenilfosfito. Los intentos de retirar el trifenilfosfito restante por destilación al vacío no tuvieron éxito presumiblemente debido a la similitud de los puntos de ebullición de este compuesto y el producto deseado (es decir, difenilmetilfosfonato).

Tabla 3. Análisis Cromatográfico de Gases del Ejemplo Comparativo 5

Ejemplo	Trifenilfosfito, % (material de partida)	Dimetilfenilfosfito, % (intermedio)	Difenilmetilfosfonato, % (producto)	Fenol, % (subproducto)	*Otro %
5	16,35	0,63	77,38	3,38	2,25

\*Otro consiste en uno o más de los siguientes; anisol, trimetilfosfito, difenil-metilfosfato.

Siguiendo el método del estado de la técnica para preparar compuestos alquilfosfonato diaromáticos, resulta evidente que algo de material de partida (es decir, trifenilfosfito) permanece en la mezcla de reacción en bruto. Este material es prácticamente imposible de retirar por destilación al vacío u otras técnicas de purificación conocidas. Si el alquilfosfonato diaromático contaminado con trifenilfosfito se usa para preparar polímeros, por ejemplo, con difenoles conjugados, se favorece la formación del compuesto de fosfina tóxico. La exposición a estos compuestos peligrosos puede producirse durante el tratamiento posterior y la manipulación del polímero o mediante otros que entren en contacto con este material.

## EJEMPLO 6 (COMPARATIVO)

Todos los objetos de cristal se secaron al horno durante una noche a 110 °C y se montaron en una purga de nitrógeno. Un matraz de 5 litros equipado con un agitador situado en la parte superior, un baño de aceite, un embudo de adición, un condensador enfriado con agua con derivación de nitrógeno, y se usó un termómetro como el recipiente de reacción. El matraz se cargó con 1552 gramos (4,86 mol) de trifenilfosfito, y el baño de aceite se ajustó en calentamiento a 250 °C. Cuando la temperatura del trifenilfosfito alcanzó 250 °C, se añadió gota a gota una solución de 176,0 g (5,5 mol, 13 % de exceso molar) de metanol y 5,0 gramos de yoduro de metilo durante aproximadamente un periodo de 5 horas. Durante la adición, la temperatura del baño de aceite, y la velocidad de adición se ajustaron para mantener la temperatura de la mezcla de reacción entre 230-250 °C. Cuando la adición se completó, la temperatura del baño de aceite se ajustó a 245 °C y la mezcla de reacción se agitó durante una hora más y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. El rendimiento en bruto fue de 1724 gramos. El producto en bruto se purificó por destilación al vacío a través de una columna vigreux de 12 pulgadas.

## EJEMPLO 7 (COMPARATIVO)

Todos los objetos de cristal se secaron al horno durante una noche a 110 °C y se montaron en una purga de nitrógeno. Un matraz de 5 litros equipado con un agitador situado en la parte superior, un baño de aceite, un embudo de adición, un condensador enfriado con agua con derivación de nitrógeno, y se usó un termómetro como el recipiente de reacción. El matraz se cargó con 388 gramos (1,25 mol) de trifenilfosfito, y el baño de aceite se ajustó para el calentamiento a 250 °C. Cuando la temperatura del trifenilfosfito alcanzó 250 °C, se añadió gota a gota una solución de 40,0 g (1,25 mol, 0 % de exceso molar) de metanol y 1,25 gramos de yoduro de metilo durante aproximadamente un periodo de 2,25 horas. Durante la adición, la temperatura del baño de aceite y la velocidad de adición se ajustaron para mantener la temperatura de la mezcla de reacción a aproximadamente 250 °C. Cuando la adición se completó, la temperatura del baño de aceite se ajustó a 245 °C y la mezcla de reacción se agitó durante una hora más y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. El rendimiento en bruto fue de 425 gramos.

Antes de la purificación, los productos en bruto se analizaron por cromatografía de gases. Se usaron estándares puros de cada material de partida y el producto para establecer los tiempos de retención. A partir de este análisis, se midió la cantidad del producto deseado, los materiales de partida residuales y cualquier producto secundario. Los resultados se resumen a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Análisis Cromatográfico de Gas de los Ejemplos 6-7

Ejemplo	Trifenilfosfito, % (material de partida)	Dimetilfenilfosfito, % (intermedio)	Difenilmetilfosfonato, % (producto)	Fenol, % (subproducto)	*Otro %
6	0	1,2	77,30	18,5	3,0
7	2,91	0,48	74,80	20,65	4,07

\*Otro consiste en uno o más de los siguientes; anisol, difenilmetilfosfato.

Como se indica por los resultados en la Tabla 4, el Ejemplo comparativo 7 que no usó exceso de metanol, contiene trifenilfosfito en el producto en bruto. Los intentos de retirar el trifenilfosfito restante por destilación al vacío no tuvieron éxito presumiblemente debido a la similitud de los puntos de ebullición de este compuesto y el producto deseado (es decir, difenilmetilfosfonato).

En un intento por retirar el trifenilfosfito, el producto en bruto se sometió a destilación al vacío a través de una columna vigreux de 12 pulgadas. La fracción principal del proceso de destilación al vacío aún contenía una cantidad significativa de trifenilfosfito. Los intentos por retirar el trifenilfosfito restante por destilación al vacío no tuvieron éxito presumiblemente debido a la similitud de los puntos de ebullición de este compuesto y el producto deseado (es decir, difenilmetilfosfonato).

Siguiendo el método del estado de la técnica para preparar compuestos alquilfosfonato diaromáticos, resulta evidente que algo de material de partida (es decir, trifenilfosfito) permanece en la mezcla de reacción en bruto. Este material es prácticamente imposible de retirar por destilación al vacío u otras técnicas de purificación conocidas. Si el alquilfosfonato diaromático contaminado con trifenilfosfito se usa para preparar polímeros, por ejemplo, con difenoles conjugados, se favorece la formación del compuesto de fosfina tóxica. La exposición a estos compuestos peligrosos puede producirse durante el tratamiento posterior y la manipulación del polímero o mediante otros que entren en contacto con este material.

## EJEMPLO 8

Todos los objetos de cristal se secaron al horno durante una noche a 110 °C y se montaron en una purga de nitrógeno. Un matraz de 5 litros equipado con un agitador situado en la parte superior, un baño de aceite, un embudo de adición, un condensador enfriado con agua con derivación de nitrógeno, y se usó un termómetro como el recipiente de reacción. El matraz se cargó con 2560 gramos (8,00 mol) de trifenilfosfito y 36,7 gramos de

yodometano y se mezclaron juntos en el matraz de reacción a temperatura ambiente. Durante la mezcla, no se observó exotermia. Después, la mezcla se calentó en una atmósfera de nitrógeno a 240 °C. Cuando se alcanzaron 240 °C, a la mezcla se le añadió una solución de 550,0 g (4,3 mol) de trimetilfosfito desde el embudo de alimentación. Se observó algo de decoloración durante el calentamiento, sin embargo, ésta desapareció cuando se añadió trimetilfosfito. No se observó reflujo durante la mezcla de trifenilfosfito y el catalizador o el calentamiento de esta mezcla antes de la adición de trimetilfosfito. El tiempo de adición fue de 3 horas durante las cuales la reacción se mantuvo bajo control de 210 °C a 260 °C. Después de la adición, la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 240 °C durante una hora más y después se enfrió a temperatura ambiente. Después, los productos se analizaron. El rendimiento en bruto fue de 3140 g.

No se detectó actividad exotérmica durante la reacción. La mezcla de trifenilfosfito y yodometano obtuvo un color rojo-púrpura intenso tras el calentamiento. Además tampoco pudo observarse reflujo de yodometano. Sin desear quedar ligado a la teoría, el trifenilfosfito y el yodometano pueden reaccionar para formar sal yoduro de trisfenoximetilfosfonio.

Tabla 5. Análisis Cromatográfico de Gas del Ejemplo 8

Tiempo de retención, min.	Fenol 9,9	DMPP(i) 13,6	P-diéster 17,17	TPP(i) 19,72	TPP(a) 21,0	Total
% de análisis	0,775	6,161	72,971	0	3,975	83,882
% normalizado	0,900	7,300	87,000	0	4,800	100,000
g, normalizado	28,3	229,2	2731,8	0	150,7	3140,0
Teóricamente con un rendimiento del 100 % debería haber: $248 \times 12 = 2976,0$ g de P-diéster. Rendimiento experimental: $(2731,8 \times 100)/2976 \text{ g} = 91,8 \%$ DMPP(i) = Dimetilfenilfosfito P-diéster = Metilfosfonato de difenilo TPP(i) = Trifenilfosfito TPP(a) = Trifenilfosfato						

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar alquilfosfonato de diarilo, que comprende:

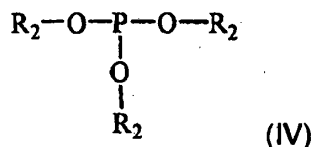
5 combinar un triarilfosfito que está opcionalmente sustituido con trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo, haluro, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> éter, éter bencílico, éter arílico, hidroxilo, alcoxi, amino, alquilamino (-NHR<sup>1</sup>), o dialquilamino (-NR'R") y al menos un catalizador de haluro de alquilo de fórmula general R<sub>10</sub>-X (VII), en la que R<sub>10</sub> es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y X es un haluro, para formar una mezcla catalítica de triarilfosfito;  
 10 calentar la mezcla catalítica de triarilfosfito a una temperatura de reacción definida de 210 °C a 260 °C;  
 añadir a la mezcla catalítica de triarilfosfito calentada al menos un trialquilfosfito o al menos un alcohol; y  
 hacer reaccionar la mezcla catalítica de triarilfosfito y el al menos un trialquilfosfito o al menos un alcohol para formar la alquilfosfonato de diarilo; en el que  
 el trialquilfosfito o el alcohol es al menos del 10 % al 50 % de exceso molar del triarilfosfito.

15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el trialquilfosfito o el alcohol es al menos del 20 % al 40 % de exceso molar del triarilfosfito.

3. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el triarilfosfito está sustituido con trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo, haluro, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> éter, éter bencílico, éter arílico, hidroxilo, alcoxi, amino, alquilamino (-NHR') o dialquilamino (-NR'R").

4. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el triarilfosfito es trifenilfosfito.

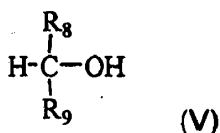
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el trialquilfosfito es de fórmula general (IV):



en la que R<sub>2</sub> representa a alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el trialquilfosfito es trimetilfosfito.

7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el alcohol es de fórmula general (V):



35 donde R<sub>8</sub> y R<sub>9</sub> pueden ser independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el alcohol es metanol.

9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el calentamiento de la mezcla catalítica de triarilfosfito es a una temperatura de reacción definida de 210 °C a 260 °C cuando un triarilfosfito se mezcla a temperatura ambiente con un catalizador y un trialquilfosfito o un alcohol y se calienta adicionalmente.

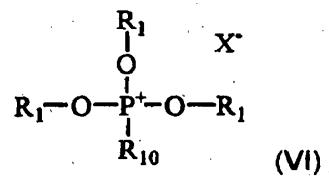
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende adicionalmente mantener el calentamiento de la temperatura de la mezcla catalítica de triarilfosfito a una temperatura de reacción definida de 210 °C a 260 °C durante la adición de la mezcla.

11. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el calentamiento de la mezcla catalítica de triarilfosfito es a una temperatura de reacción definida de 230 °C a 260 °C.

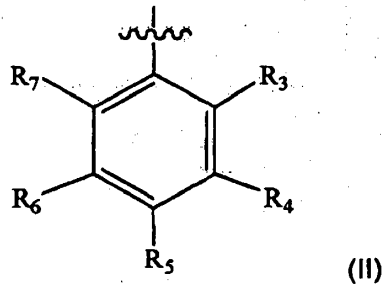
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador es yoduro de metilo.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la mezcla catalítica de triarilfosfito es estable a temperatura ambiente.

14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la mezcla catalítica de triarilfosfito comprende un exceso del triarilfosfito en relación con un catalizador de fórmula general (VI):



en la que R<sub>1</sub> es de fórmula general (II):



5

en la que R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub>, independientemente, se seleccionan entre hidrógeno, trifluorometilo, nitro, ciano, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un arilo, un haluro, alquil C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> éter, éter bencílico, éter aromático y combinaciones de los mismos; R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; y

10

X es un haluro.