



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
  
ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 294 698**

(51) Int. Cl.:

**C07F 9/08** (2006.01)

**C08G 63/00** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **05731583 .0**

(86) Fecha de presentación : **21.03.2005**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1740596**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **10.01.2007**

(54) Título: **Éster de fosfito alcoxilado y procedimiento del mismo.**

(30) Prioridad: **26.03.2004 US 810404**

(73) Titular/es: **E.I. du Pont de Nemours and Company  
1007 Market Street  
Wilmington, Delaware 19898, US**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2008**

(72) Inventor/es: **Putzig, Donald, Edward**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2008**

(74) Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 294 698 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**

Éster de fosfito alcoxilado y procedimiento del mismo.

**5 Campo de la invención**

Esta invención se refiere a una composición que comprende un éster de fosfito alcoxilado, y un compuesto orgánico de titanio, a un procedimiento para producir el éster y a un procedimiento para usar la composición.

**10 Antecedentes de la invención**

Los poliésteres tales como, por ejemplo, poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de trimetileno) y poli(tereftalato de butileno), son una clase de polímeros industriales importantes. Se usan mucho en fibras termoplásticas, películas y aplicaciones de moldeo.

**15** Los poliésteres pueden producirse mediante transesterificación de un éster de tereftalato dialquílico con un glicol seguido de policondensación o mediante esterificación directa de ácido tereftálico con el glicol seleccionado seguido de policondensación.

**20** Se sabe que los titanatos orgánicos, tales como los titanatos de tetraisopropilo y tetra-n-butilo, son catalizadores eficaces para producir poliéster y con frecuencia son el catalizador elegido. Sin embargo, estos catalizadores tienden a generar una cantidad significativa de decoloración amarilla cuando se usan como catalizadores de la poliesterificación.

**25** Por tanto, existe una necesidad creciente de desarrollar una composición nueva que pueda usarse como estabilizador para poliéster y que reduzca la formación de color del poliéster.

**Sumario de la invención**

**30** Una composición comprende un éster de fosfito alcoxilado (o éster de fosfito de polialquilenglicol) que tiene la fórmula de  $(HO[\{CH(R)\}_mO]_n)_3P$  en la que cada R puede ser igual o diferente y puede ser independientemente hidrógeno, un grupo alquilo o combinaciones de los mismos, m es un número desde 2 hasta aproximadamente 20, n es un número desde 1 hasta aproximadamente 20.

**35** Un procedimiento comprende poner en contacto un éster de fosfito con un glicol o polialquilenglicol bajo condiciones eficaces para producir un éster de fosfito alcoxilado.

Un procedimiento, que puede usarse para producir poliéster, comprende poner en contacto un compuesto carbonílico, en presencia de la composición, con un alcohol para producir poliéster.

**40** También se proporciona un procedimiento, que puede usarse para producir poliéster. Comprende poner en contacto un compuesto carbonílico, en presencia de un catalizador orgánico de Ti, con un alcohol para producir un producto que comprende un oligómero y poner en contacto el producto con un éster de fosfito alcoxilado.

**Descripción detallada de la invención**

**45** La composición de esta invención puede ser sustancial o completamente soluble o una disolución estable en un disolvente tal como, por ejemplo, agua, un alcohol o combinaciones de los mismos. El término "sustancialmente" significa más que trivial. Sin embargo, una parte sustancial de la composición también puede estar suspendida o dispersa en el disolvente. El término "disolución estable" significa que una disolución sigue siendo disolución sin dispersión o suspensión o precipitación sustancial de un soluto a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante al menos aproximadamente 1 día, o 5 días, o incluso 10 días.

**50** La composición comprende o consiste esencialmente en un éster de fosfito alcoxilado que tiene la fórmula de  $(HO[\{CH(R)\}_mO]_n)_3P$  en la que cada R puede ser igual o diferente y puede ser independientemente hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono por grupo o combinaciones de los mismos, m es un número desde 2 hasta aproximadamente 20 o de 2 a 10, n es un número desde 1 hasta aproximadamente 20 o de 1 a aproximadamente 10.

**55** Los ejemplos de ésteres de fosfito alcoxilado incluyen, pero no se limitan a, fosfito de tri(etilenglicol), fosfito de tri(propilenglicol), fosfito de tri(isopropilenglicol), fosfito de tri(butilenglicol), fosfito de tri(isobutilenglicol), fosfito de tri(pentilenglicol), fosfito de tri(hexilenglicol), fosfito de tri(nonilenglicol), fosfito de tri(dietilenglicol), fosfito de tri(trietilenglicol), fosfito de tri(polietilenglicol), fosfito de tri(polipropilenglicol), fosfito de tri(polibutilenglicol) o combinaciones de dos o más de los mismos.

**60** La composición puede producirse poniendo en contacto un fosfito de trialquilo con un alquilenglicol o polialquilenglicol bajo condiciones eficaces para producir un producto que comprende un fosfito alcoxilado.

## ES 2 294 698 T3

Un fosfito de trialquilo que tiene la fórmula  $(R'O)_3P$  en la que R' es un grupo alquilo que puede estar sustituido con un segundo grupo alquilo o grupo arilo. Los ejemplos de fosfitos de trialquilo incluyen, pero no se limitan a, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tripropilo, fosfito de tributilo, fosfito de triisobutilo, fosfito de triamilo, fosfito de trihexilo, fosfito de trinonilo o combinaciones de dos o más de los mismos.

- 5 Un glicol o polialquilenglicol puede tener la fórmula  $(HO[\{CH(R)_m\}O]_nH$  en la que R, m, y n son iguales a aquellos descritos anteriormente (si un polialquilenglicol, m y n son cada uno al menos 2). Los ejemplos de alquilenglicoles incluyen, pero no se limitan a, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentilenglicol, 1,6-hexilenglicol, 1,8-octilenglicol, 1,9-nonilenglicol o combinaciones de dos o más de los mismos. Los ejemplos de polialquilenglicoles incluyen, pero no se limitan a dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol o combinaciones de dos o más de los mismos.
- 10

Las condiciones puede incluir una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 30°C hasta aproximadamente 250°C, o desde aproximadamente 50°C hasta aproximadamente 200°C, o de aproximadamente 75°C a 15 aproximadamente 150°C bajo una presión que puede contener la temperatura durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 10, o de 0,1 a aproximadamente 5, o de 0,1 a aproximadamente 3 horas. La puesta en contacto en tales condiciones produce un producto que comprende un fosfito alcoxilado.

El procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador en una cantidad de desde aproximadamente 20 el 0,0001 hasta aproximadamente el 5% en peso de fosfito de trialquilo. El catalizador puede ser cualquier catalizador conocido para catalizar la reacción de un fosfito y glicol. Un ejemplo de catalizador es un titanato de tetraalquilo, también denominado en lo sucesivo tetrahidrocarbilo de titanio. Los ejemplos de titanatos de tetraalquilo adecuados incluyen los que tienen la fórmula general  $Ti(OR)_4$  en la que cada R se selecciona individualmente de un radical alquilo, cicloalquilo, alcarilo, hidrocarbilo que contiene desde 1 hasta aproximadamente 30, preferiblemente de 2 a 25 aproximadamente 18, y lo más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono por radical y cada R puede ser igual o diferente. Los titanatos de tetraalquilo en los que el grupo hidrocarboxilo contiene desde 2 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono por radical que es un radical alquilo lineal o ramificado son relativamente económicos, fácilmente disponibles, y eficaces para formar una disolución. Los titanatos de tetraalquilo adecuados incluyen, pero no se limitan a, tetraetóxido de titanio, tetrapropóxido de titanio, tetraisopropóxido de titanio, tetra-n-butóxido de titanio, 30 tetrahexóxido de titanio, tetra-2-etilhexóxido de titanio, tetraoctóxido de titanio, y combinaciones de dos o más de los mismos.

Los titanatos de tetraalquilo adecuados pueden producirse mediante cualquier medio conocido por un experto en la técnica, tal como, por ejemplo, se describe en la patente estadounidense 6.066.714. Los ejemplos de titanatos de tetraalquilo comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, TYZOR®TPT y TYZOR®TBT (titanato de tetraisopropilo y titanato de tetra-n-butilo, respectivamente) disponibles de E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EE.UU. (DuPont).

Después, el producto que comprende el fosfito alcoxilado puede procesarse adicionalmente mediante cualquier medio conocido por un experto en la técnica para purificar, o para recuperar o para aislar el fosfito alcoxilado. Estos medios incluyen cualquier técnica de destilación conocida por un experto en la técnica tal como, por ejemplo, una destilación bajo presión reducida (destilación a vacío). La destilación puede llevarse a cabo bajo en condiciones que incluyen una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 0°C hasta aproximadamente 250°C, o de aproximadamente 30°C a aproximadamente 200°C, o de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C bajo 45 una presión que puede contener la temperatura durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 10, o de 0,1 a aproximadamente 5, o de 0,1 a aproximadamente 3 horas.

La composición que comprende el fosfito alcoxilado también comprende o se produce a partir de un compuesto orgánico de titanio. Un ejemplo de compuesto orgánico de titanio puede ser titanato de tetraalquilo tal como se describió anteriormente.

También puede combinarse un titanato de tetraalquilo con un compuesto de circonio para producir una mezcla que comprende un titanato de tetraalquilo y un tetrahidrocarbilo de circonio. Los ejemplos de compuestos de circonio incluyen, pero no se limitan a, tetraetóxido de circonio, tetrapropóxido de circonio, tetraisopropóxido de 55 circonio, tetra-n-butóxido de circonio, tetrahexóxido de circonio, tetra-2-etilhexóxido de circonio, tetraoctóxido de circonio, y combinaciones de dos o más de los mismos. La razón molar de Ti/Zr puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 0,001:1 hasta aproximadamente 10:1.

La composición puede comprender además un agente complejante que puede ser uno o más ácidos hidroxicarbonílicos, alanolaminas, y ácidos aminocarbonílicos. Por ejemplo, un agente complejante puede ser un ácido  $\alpha$ -hidroxicarbonílico, alanolamina, o ácido  $\alpha$ -aminocarbonílico en el que el grupo hidrocarbilo o grupo alquilo tiene de 1 a aproximadamente 15, preferiblemente de 1 a 10 átomos de carbono por grupo, y combinaciones de dos o más de los mismos. Los ejemplos de agentes complejantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido láctico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido málico, dietanolamina, trietanolamina, tetrahidroxisopropiletendiamina, 65 glicina, bis-hidroxietilglicina, hidroxietilglicina, y combinaciones de dos o más de los mismos.

El compuesto de titanio también puede ser un quelato de titanio, que comprende o se produce a partir de un titanato de tetraalquilo y un agente complejante, ambos tal como se describieron anteriormente. Puede producirse un quelato

## ES 2 294 698 T3

de titanio mediante cualquier método bien conocido por un experto en la técnica o está comercialmente disponible. Los ejemplos de quelatos de titanio comercialmente disponibles incluyen los disponibles de DuPont tales como, por ejemplo, TYZOR®LA (lactato de titanio y bis-amonio), TYZOR®AA (acetonato-titanato de bis-acetilo), TYZOR®DC (acetacetato-titanato de bis-etilo), TYZOR®TE (titanato de bis-trietanolamina) o combinaciones de dos o más de los mismos.

La composición puede comprender además un ácido hipofosforoso o su sal, que tiene la fórmula H<sub>2</sub>POM en la que M es hidrógeno, ión amonio, o un ión metálico o combinaciones de dos o más de los mismos y el átomo de fósforo está unido a dos átomos de hidrógeno. El ión metálico puede ser cualquier ión metálico tal como un ión de metal alcalino. El ácido hipofosforoso o su sal metálica tal como hipofosfito de sodio pueden estar comercialmente disponibles como una disolución acuosa.

Ejemplos de disolvente son agua o un alcohol que tiene la fórmula de R<sup>1</sup>(OH)<sub>p</sub>, un alquilenglicol que puede incluir aquellos descritos anteriormente, un polialquilenglicol o alcohol alcoxilado que tiene la fórmula de R<sup>1</sup>O[CH<sub>2</sub>CH(R<sup>1</sup>)O]<sub>p</sub>H, o combinaciones de dos o más de los mismos en los que cada R<sup>1</sup> puede ser igual o diferente y es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono por radical; R<sup>1</sup> puede ser un radical alquilo; A puede ser un radical alquíleno que tiene de 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono por molécula; y cada p puede ser igual o diferente y es independientemente un número en el intervalo de desde 1 aproximadamente hasta aproximadamente 10. Los ejemplos de disolventes incluyen, pero no se limitan a, agua, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metilpropilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, 2-ethylhexanol, y combinaciones de dos o más de los mismos.

Como alternativa, el disolvente puede ser aquel que se forma en la reacción del titanato de tetraalquilo con el agente complejante tal como, por ejemplo, alcohol isopropílico a partir de titanato de tetraisopropilo o alcohol n-butílico a partir de titanato de tetra-n-butilo.

La razón molar del agente complejante con respecto al titanato de tetraalquilo puede ser cualquier razón eficaz que puede evitar sustancialmente la precipitación del compuesto de titanio en presencia de un disolvente. Generalmente, la razón puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 7:1, o de 1:1 a 4:1. La razón molar de ácido hipofosforoso o su sal con respecto al compuesto de titanio (P:Ti) puede ser cualquier razón que, cuando se utiliza la composición como catalizador para producir un poliéster, puede reducir amarilleo del poliéster tal como, por ejemplo, en el intervalo de desde aproximadamente 0,1:1 hasta aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 7:1, o de 1:1 a 4:1. La razón molar de éster de tris-fosfito o difosfonito con respecto al compuesto de titanio (P:Ti) puede ser cualquier razón que, cuando se utiliza la composición como catalizador para producir un poliéster, puede reducir amarilleo del poliéster tal como, por ejemplo, en el intervalo de desde aproximadamente 0,1:1 hasta aproximadamente 50:1, o de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 20:1, o de 1:1 a 10:1.

La composición puede comprender además un cocatalizador tal como aluminio, cobalto, circonio (tal como se describió anteriormente), cinc, o un compuesto que comprende uno o más de estos metales, y combinaciones de dos o más de los mismos. Por ejemplo, acetato de cinc, cloruro de cinc, nitrato de cinc, sulfato de cinc, cloruro de aluminio, hidróxido de aluminio, acetato de aluminio, hidroxicloruro de aluminio, acetato cobaltoso tetrahidratado, nitrato cobaltoso, cloruro cobaltoso, acetilacetonato de cobalto, naftenato de cobalto, hidróxido de cobalto, salicilsalicilato de cobalto, y combinaciones de dos o más de los mismos pueden utilizarse como cocatalizador.

La composición del catalizador puede producirse mediante cualquier medio conocido por un experto en la técnica tal como, por ejemplo, el descrito en la patente estadounidense número 6.066.714 descrita anteriormente.

Se proporciona un procedimiento que puede usarse en, por ejemplo, la producción de un éster o poliéster. El procedimiento comprende poner en contacto, en presencia de un catalizador, un compuesto carbonílico con un alcohol. El catalizador comprende o se produce a partir de un compuesto orgánico de titanio y un fosfato alcoxilado descrito anteriormente.

Puede usarse cualquier compuesto carbonílico, que cuando se combina con un alcohol, puede producir un éster o poliéster. Generalmente, tales compuestos carbonílicos incluyen, pero no se limitan a, ácidos, ésteres, amidas, anhídridos de ácido, haluros de ácido, sales de polímeros u oligómeros de ácidos carboxílicos que tienen unidades de repetición derivadas de un ácido o combinaciones de dos o más de los mismos. Un ejemplo de ácido es un ácido orgánico tal como un ácido carboxílico o sal o éster del mismo.

Un procedimiento preferido para producir un éster o poliéster comprende, consiste esencialmente en, o consiste en poner en contacto un medio de reacción con una composición descrita anteriormente en la primera realización de la invención. El medio de reacción puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en un alcohol y o bien (1) un ácido orgánico, una sal del mismo, un éster del mismo, o combinaciones de los mismos o bien (2) un oligómero que tiene unidades de repetición derivadas de un éster o ácido orgánico.

El ácido orgánico o éster del mismo puede tener la fórmula de R<sup>2</sup>OOOR<sup>2</sup> en la que cada R<sup>2</sup> puede ser independientemente (1) hidrógeno, (2) un radical hidrocarboxilo que tiene un grupo ácido carboxílico en el extremo, o (3) un radical hidrocarbilo en el que cada radical tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos de carbono por radical que puede

## ES 2 294 698 T3

ser radical alquilo, alquenilo, arilo, alcarilo, aralquilo o combinaciones de dos o más de los mismos, o (4) combinaciones de dos o más de los mismos. Por ejemplo, un ácido orgánico puede tener la fórmula de HO<sub>2</sub>CA<sup>1</sup>CO<sub>2</sub>H en la que A<sup>1</sup> es un grupo alquíleno, un grupo aríleno, un grupo alquenileno o combinaciones de dos o más de los mismos. Cada A<sup>1</sup> tiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 30, o de aproximadamente 3 a aproximadamente 25, o de aproximadamente 4 a aproximadamente 20, o de 4 a 15 átomos de carbono por grupo. Los ejemplos de ácidos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido glutárico, ácido acrílico, ácido oxálico, ácido benzoico, ácido maleico, ácido propenoico, y combinaciones de dos o más de los mismos. Los ejemplos de ésteres adecuados incluyen, pero no se limitan a, adipato de dimetilo, ftalato de dimetilo, tereftalato de dimetilo, benzoato de metilo, glutarato de dimetilo, y combinaciones de dos o más de los mismos.

Los ejemplos de sales metálicas de ácidos carboxílicos o ésteres de los mismos incluyen una sal metálica de 5-sulfo-isoftalato y su éster que tiene la fórmula de (R<sup>3</sup>O<sub>2</sub>C)<sub>2</sub>ArS(O)<sub>2</sub>OM<sup>1</sup> en la que cada R<sup>3</sup> puede ser igual o diferente y es hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a aproximadamente 6, o 2 átomos de carbono. Ar es un grupo fenílico. M<sup>1</sup> puede ser un ión de metal alcalino tal como sodio. Un ejemplo del éster es éster de bis-glicolato de la sal de 5-sulfo-isoftalato de sodio.

En la presente invención puede usarse cualquier alcohol que puede esterificar un ácido para producir un éster o poliéster. Los ejemplos de alcoholes adecuados incluyen, pero no se limitan a, etanol, propanol, isopropanol, butanol, etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metilpropilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, 2-étilhexanol, y combinaciones de dos o más de los mismos.

Cuando el compuesto carbonílico incluye una sal metálica de 5-sulfo-isoftalato o su éster tal como se describió anteriormente, el alcohol puede ser etilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, butilenglicol, 1-metilpropilenglicol, pentilenglicol, dietilenglicol, trietylenglicol, 1,6-hexilenglicol, ciclohexil-1,4-bis-metanol, y combinaciones de dos o más de los mismos. La puesta en contacto de una sal metálica de 5-sulfo-isoftalato o su éster con un glicol produce un éster de bis-glicolato de la sal metálica de 5-sulfo-isoftalato.

La puesta en contacto del compuesto carbonílico y el alcohol puede llevarse a cabo mediante cualquier medio adecuado. Por ejemplo, el compuesto carbonílico y el alcohol pueden combinarse antes de ponerse en contacto con el catalizador. Por ejemplo, el catalizador puede dispersarse en un alcohol mediante cualquier medio adecuado tal como agitación o mezclado mecánico para producir una dispersión seguido de combinar la dispersión con (1) un compuesto carbonílico y (2) un alcohol en condiciones suficientes para efectuar la producción de un éster o poliéster.

Un oligómero puede tener un total de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, o de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 unidades de repetición derivadas de un compuesto carbonílico y alcohol.

Cualquiera de las condiciones adecuadas para efectuar la producción de un éster o poliéster puede incluir una temperatura en el intervalo de desde aproximadamente 150°C hasta aproximadamente 500°C, preferiblemente de aproximadamente 200°C a aproximadamente 400°C, y lo más preferiblemente de 250°C a 300°C bajo una presión en el intervalo de desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 1 atmósfera durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 20, preferiblemente de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 15, y lo más preferiblemente de 0,5 a 10 horas.

La razón molar del alcohol con respecto al compuesto carbonílico puede ser cualquier razón siempre que la razón pueda efectuar la producción de un éster o poliéster. Generalmente la razón puede estar en el intervalo de desde aproximadamente 1:1 hasta aproximadamente 10:1, o de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1, o de 1:1 a 4:1.

El catalizador, expresado como Ti, puede estar presente en el intervalo de aproximadamente 0,0001 a aproximadamente 50.000, o de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 10.000, o de 0,001 a 1000 ppmp, partes por millón en peso (ppmp) del medio que comprende compuesto carbonílico y alcohol. El cocatalizador descrito anteriormente, si se utiliza, puede también estar presente en el mismo intervalo (expresado como Zr, Zn, Al o Co). Otros componentes tales como catalizadores de transesterificación y esterificación convencionales (por ejemplo, manganeso) y aquellos que potencian la estabilidad o rendimiento del catalizador pueden introducirse en el procedimiento de producción simultáneamente, o tras la introducción de la composición descrita en el presente documento.

También se describe un procedimiento que puede usarse para reducir la formación de color del poliéster. El procedimiento puede comprender poner en contacto un compuesto carbonílico, en presencia de un catalizador orgánico de Ti, con un alcohol para producir un oligómero y poner en contacto el oligómero con el éster de fosfito alcoxilado. El compuesto carbonílico, el alcohol, el oligómero, y un éster de fosfito alcoxilado pueden ser iguales a aquellos descritos anteriormente. Cualquier catalizador que se conozca que catalice la esterificación o transesterificación o policondensación puede añadirse adicionalmente en el procedimiento. Los ejemplos de tales catalizadores incluyen antimonio, manganeso, cobalto, titanio, circonio, cinc, aluminio o combinaciones de los mismos. Generalmente, puede introducirse un éster de fosfito alcoxilado en un procedimiento de poliéster tras producirse un oligómero tal como durante la fase de policondensación. Debido a que se conocen bien la producción del procedimiento de oligómero y poliéster por el experto en la técnica, se omite su descripción en el presente documento con fines de brevedad.

# ES 2 294 698 T3

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar adicionalmente la presente invención y no deben interpretarse como que limitan excesivamente el alcance de la invención. Se obtuvieron todos los productos TYZOR® de DuPont descritos anteriormente.

## 5 Ejemplos

### Ejemplo 1

10 Se produjo una disolución de fosfato de tri(etilenglicol) (TEGP) añadiendo 25 g de fosfato de tributilo a 225 g de etilenglicol para producir una mezcla. Se añadió Tyzor® TPT (1 g) como catalizador y se calentó la mezcla hasta 115°C y se mantuvo durante una 1 hora. Se aplicó un vacío de 30 mm Hg (4 kPa) y se eliminaron 22,7 g de n-butanol mediante destilación a vacío. La disolución resultante contenía aproximadamente el 9,4% de fosfato de tri (etilenglicol) y aproximadamente el 1,36% de fósforo (P). Se usó la disolución de TEGP así preparada para producir los catalizadores 2 y 3 mostrados en la tabla 1.

15

TABLA 1<sup>1</sup>

Catalizador número	Composición de catalizador	Metales o elementos (razón en peso)
1	56,7% de glicolato de Sb (0,2028), 23,7% de acetato de Co (0,0886), y 10% de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0,301)	Sb/Co/P (230/42/19)
2	TYZOR® LA (0,061), acetato de Zn (0,1334) en 5 g de agua, acetato de Co (0,1055) en 5 g de agua, 10% de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0,412), y ejemplo 1 (1,5 g)	Ti/Zn/Co/P/TEGP-P (10/80/50/26/25)
3	TYZOR® LA (0,061), acetato de Zn (0,1334) en 5 g de agua, acetato de Co (0,1055) en 5 g de agua, 10% de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0,412), y ejemplo 1 (1 g)	Ti/Zn/Co/TEGP-P (10/80/50/26/25)
4	TYZOR® LA (0,061), acetato de Zn (0,1334) en 5 g de agua, acetato de Co (0,1165) en 5 g de agua, 10% de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (0,413)	Ti/Zn/Co/ P (10/80/55/26)

50 <sup>1</sup> TYZOR® LA es lactato de titanio y bis-amonio, TEGP-P es ppm de P en TEGP.

### Ejemplo 2

55 Se usaron las disoluciones de catalizador preparadas en el ejemplo 1 en una marmita de resina de 1 litro provista de un agitador Jiffy Mixer que gira a 40 rpm, un termopar, un condensador y un barrido de nitrógeno. El catalizador, 115 g de etilenglicol, y 400 g de oligómero de ácido tereftálico (oligómero TPA, producido mediante el procedimiento descrito en el documento US 6.066.714, columna 8, línea 5-22, la descripción de la patente estadounidense se incorpora en el presente documento por referencia). Se encendió el agitador y se aumentó la temperatura hasta 275°C durante un periodo de aproximadamente 2,5 horas. Se polymerizó el contenido manteniendo en agitación a 275°C y a una presión de 120 mm Hg (16 kPa) durante 20 minutos, y a 280°C y a una presión de 30 mm Hg (4 kPa) durante 20 minutos adicionales. Se mantuvo el contenido en agitación a 285°C a una presión de 1 a 2 mm Hg (0,27 kPa) durante un tiempo suficiente para alcanzar un par de fuerzas de 15 onzas-pulgada (0,106 Newton-metro) medido mediante un controlador de par de fuerzas Electro-Craft Motomatic. El tiempo para esta etapa se registró como el tiempo final, y varió con el catalizador usado. Se vertió entonces el fundido de polímero en un baño de agua para solidificar el fundido, y el sólido resultante se recoció a 150°C durante 12 horas y se trituró para pasar a través de un filtro de 2 mm para mediciones de color usando el espectrofotómetro descrito anteriormente. Se proporcionan los resultados comparando el color medido espectrofotométricamente en la tabla 2 a continuación.

## ES 2 294 698 T3

Se midió el color del polímero resultante en términos del valor L y valor b, y un valor a usando un instrumento tal como el espectrofotómetro SP-78. El valor L muestra el brillo, mostrando el mayor valor numérico un brillo más alto (deseable). Un valor de 78 o más se consideraría bueno. El valor b muestra el grado de amarilleo, mostrando un valor numérico más alto un grado de amarilleo más alto (no deseable). Generalmente, un valor b inferior a 7 puede 5 considerarse bueno. El valor a representa el grado de rojez, un valor a positivo más alto es más rojo, el negativo más bajo es más verde.

La tabla 2 muestra que el producto de poliéster producido usando el estabilizador de fosfito (usando los catalizadores 2 y 3) tenía un valor b constantemente inferior que aquellos que usaban ácido fosfórico (catalizadores 1 y 4) como 10 estabilizador de color.

TABLA 2

Catalizador número	Tiempo de policondensación (minutos)	Valor L	Valor a	Valor b
1	75	73,79	-1,74	5,03
2	135	81,63	-0,89	1,87
3	60	79,21	-1,31	2,16
4	35	76,48	-1,1	6,53

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende un fosfito alcoxilado que tiene la fórmula de  $(HO[\{CH(R)\}_mO_n]_3P$  en la que cada R es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo o combinaciones de dos o más de los mismos; m es un número desde 2 hasta aproximadamente 20; y n es un número desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20; y un compuesto orgánico de titanio.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que dicho fosfito alcoxilado es fosfito de tri(etilenglicol), fosfito de tri(propilenglicol), fosfito de tri(isopropilenglicol), fosfito de tri(1,4-butilenglicol), fosfito de tri(isobutilenglicol), fosfito de tri(pentilenglicol), fosfito de tri(hexilenglicol), fosfito de tri(octilenglicol), fosfito de tri(nonilenglicol), fosfito de tri(dietilenglicol), fosfito de tri(trietilenglicol), fosfito de tri(polietilenglicol), fosfito de tri(polipropilenglicol), fosfito de tri(polibutilenglicol); o combinaciones de dos o más de los mismos.
3. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha composición comprende además un agente complejante, que es un ácido hidroxicarboxílico, una alanolamina, un ácido aminocarboxílico o combinaciones de dos o más de los mismos.
4. Composición según la reivindicación 3, en la que dicha composición comprende además un ácido hipofosforoso, su sal o ambos.
5. Composición según la reivindicación 3 ó 4, en la que dicho compuesto orgánico de titanio es un quelato de titanio que comprende o se produce a partir de un titanato de tetraalquilo y dicho agente complejante.
6. Composición según la reivindicación 3 ó 4, en la que dicho compuesto orgánico de titanio es titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra-n-butilo o combinaciones de los mismos.
7. Composición según la reivindicación 5 ó 6, en la que dicha composición comprende además hipofosfito de sodio.
8. Composición según la reivindicación 5, en la que dicho quelato de titanio es TYZOR® LA (lactato de titanio y bis-amonio).
9. Composición según la reivindicación 6 u 8, en la que dicho fosfito alcoxilado es fosfito de tri(etilenglicol).
10. Procedimiento que comprende poner en contacto, en presencia de una composición que comprende un fosfito alcoxilado y un compuesto orgánico de titanio, un compuesto carbonílico con un alcohol en el que dicho fosfito alcoxilado tiene la fórmula de  $(HO[\{CH(R)\}_mO_n]_3P$  en la que cada R es independientemente hidrógeno, un grupo alquilo o combinaciones de dos o más de los mismos; m es un número desde 2 hasta aproximadamente 20; y n es un número desde 1 hasta aproximadamente 20.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho fosfito alcoxilado es fosfito de tri(etilenglicol), fosfito de tri(propilenglicol); fosfito de tri(isopropilenglicol); fosfito de tri(1,4-butilenglicol); fosfito de tri(isobutilenglicol); fosfito de tri(pentilenglicol); fosfito de tri(hexilenglicol); fosfito de tri(octilenglicol), fosfito de tri(nonilenglicol), fosfito de tri(dietilenglicol), fosfito de tri(trietilenglicol), fosfito de tri(polietilenglicol), fosfito de tri(polipropilenglicol), fosfito de tri(polibutilenglicol); o combinaciones de dos o más de los mismos.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que dicho fosfito alcoxilado es fosfito de tri(etilenglicol).
13. Procedimiento según la reivindicación 10, 11 ó 12, en el que dicha composición comprende además un agente complejante, que es un ácido hidroxicarboxílico, una alanolamina, un ácido aminocarboxílico o combinaciones de dos o más de los mismos.
14. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicha composición comprende además un ácido hipofosforoso, su sal o ambos.
15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que dicho compuesto orgánico de titanio es un quelato de titanio que comprende o se produce a partir de un titanato de tetraalquilo y dicho agente complejante.
16. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, en el que dicho compuesto orgánico de titanio es titanato de tetraisopropilo, titanato de tetra-n-butilo o combinaciones de los mismos.
17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó 16, en el que dicha composición comprende además hipofosfito de sodio.
18. Procedimiento según la reivindicación 15, en el que dicho quelato de titanio es TYZOR® LA (lactato de titanio y bis-amonio).