

284187

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D. 15843.

Memoria Descriptiva

sobre:



" Procedimiento de obtención de sales internas de sulfonio, sulfatadas "

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Estw invento se refiere a la preparación de sales internas sulfatadas de sulfonio.

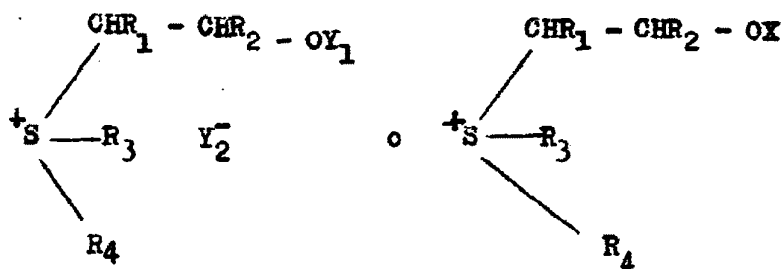
Los solicitantes han descrito con anterioridad un procedimiento para la obtención de sales de sulfonio, en el que un sulfuto orgánico R_3-S-R_4 se

5.



hace reaccionar con un óxido de etileno y un anhídrido o un haluro de ácido. Cuando se emplean anhídridos de ácido como reactivos en el procedimiento, los productos se cree que son sales de sulfonio o sales internas de sulfonio de la fórmula general

5.



en las que R_1 y R_2 son hidrógeno o alkilo inferior y pueden ser iguales o distintos. El grupo alkilo inferior, comprende con preferencia de 1 a 3 átomos de carbono. R_3 y R_4 son el grupo $(\text{CHR}_1 - \text{CHR}_2\text{OH})$ o cadenas alquílicas lineales o ramificadas substituídas o insubstituídas, o grupos substituídos o insubstituídos, alkenilo, arilo, aralkilo, alicíclicos o heterocíclicos, como a continuación se define, iguales o distintos, X es un grupo derivado de un anhídrido de ácido polibásico, susceptible de formar una sal interna con el átomo de azufre ternario, Y_1 e Y_2 son grupos derivados de ácidos monobásicos y pueden ser iguales o diferentes.

10.

15.

20.

Los grupos de cadenas alquílicas lineales o ramificadas de los que se eligen R_3 y R_4 pueden contener hasta 22 átomos de carbono, pero se prefiere que contengan de 1 a 18 átomos de carbono. Por grupo alkilo substituído se indica un grupo alkilo de cadena lineal o ramificada, que puede contener hasta 22 áto-

284187

-3-



mos de carbono y contiene como substituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo, carbonilo, éter, ester, mercapto, tioeter, keto, ciano, ácido sulfónico o ácido sulfúrico.

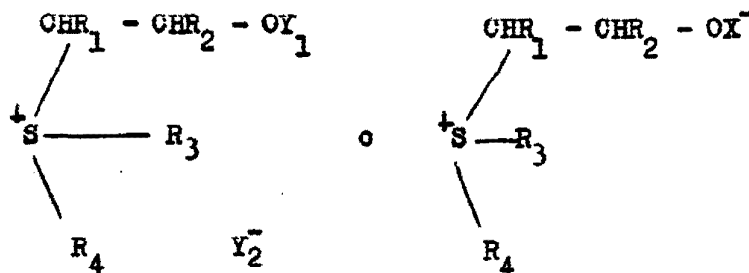
5. Por grupos alkenilo, se indican grupos hidrocarburo alifáticos, que contienen un doble enlace, por ejemplo grupos vinilo, metilvinilo o alilo. Por grupos arilo se indican los grupos que se derivan de un elemento de las series bencénica o naftalénica, por ejemplo grupos fenilo o naftilo. Por grupos aralkilo se indican grupos alkilo que a su vez están substituídos por un grupo arilo, por ejemplo el grupo bencilo. Por grupos alicíclicos se indican grupos que contienen un anillo cíclico de carbono no bencenoide, por ejemplo el grupo ciclohexilo. Por grupos heterocíclicos se indican grupos que contienen un sistema de anillo cerrado de átomos que contienen como mínimo un átomo de un elemento distinto del carbono, por ejemplo oxígeno, azufre, nitrógeno, tal como los grupos piridilo o quinolino. Cualquiera de los grupos antes citados puede contener substituyentes tales como grupos hidroxilo, carboxilo, éter, ester, mercapto, tioéter, keto, ciano, ácido sulfónico o ester sulfúrico.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Se ha comprobado que estas sales de sulfonio o internas de sulfonio, pueden convertirse fácilmente, por el uso de agentes de sulfatación, en las sales internas de sulfonio, sulfatadas correspondientes.

30. Así de acuerdo con este invento, se proporciona un procedimiento para la preparación de sales internas de sulfonio sulfatadas, que comprende la reac-



ción con agentes de sulfatación, de sales de sulfonio o internas de sulfonio, de las fórmulas generales



en las que R_1, R_2, R_3, R_4 y X, Y_1 e Y_2 son como antes se ha definido.

5. Los anhídridos de ácido de que puede derivarse el grupo X, comprenden, por ejemplo, dióxido de carbono, dióxido de azufre, trióxido de azufre, anhídrido maleico y anhídrido succínico. Los anhídridos de ácidos de que pueden derivarse los grupos Y_1 e Y_2 comprenden por ejemplo, el anhídrido acético o el anhídrido propiónico.

Un anhídrido de ácido especialmente preferido de que se deriva el grupo X es el dióxido de azufre.

15. Como ilustración de estas sales internas de sulfonio que resultan especialmente útiles en el procedimiento de sulfatación de este invento, cuando el dióxido de azufre se hace reaccionar con tiodiglicol y óxido de etileno, se obtiene sal interna de bis (β -hidroxi-etil) (β -sulfito-etil)sulfonio. Esta sal interna puede sulfatarse de acuerdo con el procedimiento de este invento, para dar, por ejemplo, sal interna disódica de tris (β -sulfato-etil) sulfonio.

En una solicitud de patente anterior, los so-



- solicitantes descrito un procedimiento para la obtención de sales internas de sulfonio sulfatadas, por la reacción de determinadas sales de sulfonio con un agente de sulfatación, en el que la mezcla de reacción se mantiene en estado fluido empleando una sal de sulfonio que sea fluida en las condiciones de reacción y/o empleando un diluyente inerte miscible para la masa de sulfatación, y en el que la reacción de sulfatación puede realizarse opcionalmente en presencia de un diluyente inerte que es inmisible con la masa de sulfatación.
- 5.
- 10.

Por masa de sulfatación se entiende la masa que empieza como sal no sulfatada de sulfonio, y termina como sal de sulfonio sulfatada, y que durante la reacción está constituida por una mezcla de estos productos y un agente de sulfatación, y que puede existir como fase separada en un diluyente líquido inerte e inmisible.

15.

Se ha descubierto que las sales de sulfonio o sales internas de sulfonio que se obtienen cuando un sulfuro orgánico R_3-S-R_4 se hace reaccionar con un óxido de alqueno y un anhídrido de ácido, y que se representan por la fórmula anterior, pueden sulfatarse fácilmente en condiciones análogas, y los medios preferidos en los que puede llevarse a cabo la reacción, comprenden, por ejemplo, cloroformo, metilcloroformo, tetracloruro de carbono, percloroetano, tetracloroetano, diclorobenceno, triclorofluorometano, y dióxido de azufre. Los medios especialmente preferidos son metilcloroformo, percloroetano, triclorofluorometano y dióxido de azufre.

20.

25.

30.



284187

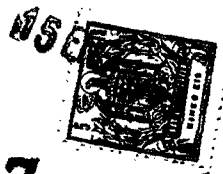
-6-

Constituye una característica particular de este invento el que las sales de sulfonio o las sales internas de sulfonio, brutas, que se obtienen de acuerdo con el procedimiento antes indicado, pueden sulfatarse directamente sin purificación ni eliminación del diluyente inerte, tal como metilcloroformo o dióxido de azufre, cuando se halla presente, dado que la presencia del diluyente inerte puede ser una ventaja durante la reacción de sulfatación. Además, si se desea, pueden añadirse otros diluyentes inertes.

Los agentes de sulfatación susceptibles de usarse en este invento, comprenden, por ejemplo, ácido sulfúrico fumante, ácido clorosulfónico o trióxido de azufre. Los agentes de sulfatación especialmente preferidos son el ácido clorosulfónico y el trióxido de azufre.

Las condiciones preferidas en las que se realiza la reacción de sulfatación son (I) por la adición de una sal de sulfonio o una sal interna de sulfonio, que puede opcionalmente disolverse o mezclarse con un diluyente inerte miscible, al ácido clorosulfónico que puede opcionalmente mezclarse con diluyente inerte miscible o inmisible con la masa de sulfatación; o (II) por la adición de trióxido de azufre a una sal de sulfonio o sal interna de sulfonio que puede opcionalmente mezclarse con un diluyente inerte miscible o inmisible con la masa de sulfatación. El diluyente inerte miscible preferido es el dióxido de azufre y el diluyente inerte inmisible que se prefiere es el metilcloroformo.

El procedimiento de sulfatación puede rea-



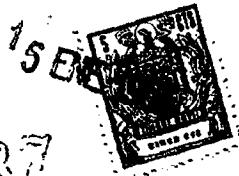
lizarse entre amplios límites de temperatura por ejemplo entre -20° y 100°C pero los límites preferidos para el ácido clorosulfónico son $40-60^{\circ}\text{C}$ y $30-40^{\circ}\text{C}$ para el trióxido de azufre. El período de reacción puede variar entre 30 minutos y 12 horas pero con preferencia es de 2 a 6 horas.

La sal sulfatada puede separarse del producto de reacción, por ejemplo por eliminación del diluyente inerte y de los subproductos volátiles a presión reducida, adición de agua para disolver la sal interna de sulfonio sulfatada, y neutralización con reactivo alcalino. Como variante, el diluyente inerte puede separarse después del proceso de neutralización.

Los reactivos alcalinos que pueden utilizarse para neutralizar la sal interna sulfatada, comprenden, por ejemplo, carbonato bórico, carbonato sódico, carbonato cálcico, bicarbonato sódico o bicarbonato potásico. Los reactivos alcalinos preferidos son el carbonato sódico o el bicarbonato sódico.

Si se desea aislar las sales internas de sulfonio sulfatadas, en el estado sólido, pueden obtenerse convenientemente por precipitación de las soluciones acuosas concentradas, por adición de un disolvente adecuado miscible en agua, por ejemplo metanol o, como variante, por la evaporación de soluciones de la sal en agua o un disolvente acuoso, bajo presión reducida, a baja temperatura.

Los productos de este invento son de interés industrial, por ejemplo como intermediarios para auxiliares textiles, o como bactericidas.



Este invento se aclara, sin limitarse, por los ejemplos siguientes en los que las partes y porcentajes son ponderables.

EJEMPLO 1 - Se agitan de 50 a 55°C, 78,3 partes de un

5. jarabe que contenga 87% peso/peso de sal interna de bis(β -hidroxietil) (β -sulfitoetil)sulfonio preparada por la reacción de tiodiglicol con una mezcla de óxido de etileno y azufre, y 20 partes de metilcloroformo. Se agregan lentamente a la mezcla agitada 131 partes
10. de ácido clorosulfónico, durante 3 horas, manteniendo la temperatura de reacción a 50-55°C en toda la masa. La mezcla de reacción se agita luego de 50 a 55°C durante 45 minutos y se deja enfriar sin agitación. Se retira, por aspiración, la mayor cantidad posible de la
15. capa de metilcloroformo que sobrenada. El metil cloroformo restante y el cloruro de hidrógeno disuelto, se destilan de la mezcla agitada, a presión reducida; las condiciones finales son una hora a 50°C y 25mm de presión de mercurio. La masa de sulfatación se deja enfriar
20. a 25°C y se añaden 236 partes de agua helada. La mezcla se agita de 0 a 5°C hasta solución completa de la masa de sulfatación. El bicarbonato sódico, sólido, se agrega en este momento, cuidadosamente a la solución
25. resultante, con agitación, en una proporción adecuada para evitar la formación indebida de espuma, y se mantiene la temperatura inferior a 10°C hasta que el pH de la solución se ha elevado entre 3,5 y 4,5. Esto precisa aproximadamente 75 partes de bicarbonato sódico. La solución se clarifica a continuación y se decolora
30. por medios convencionales utilizando carbón de madera



y Hyflo Supercel (Marca Comercial Registrada). Se obtienen de 390 a 410 partes de solución acuosa casi incolora, que contienen de 31 a 32% peso/peso de sal interna disódica de tris(β -sulfatoetil)sulfonio.

5. EJEMPLO 2 - Una suspensión de 104 partes de sal interna bruta de bis(β -hidroxietil)-(β -sulfitoetil)

sulfonio, en 100 partes de metil cloroformo, preparada por la reacción de tioglicol con una mezcla de óxido de etileno y dióxido de azufre en metil cloroformo, se

10. diluye con otras 173 partes de metilcloroformo, y la mezcla se agita de 50 a 55°C. La mezcla se sulfata y se trabaja como se ha descrito en el ejemplo 1, utilizando 173 partes de ácido clorosulfónico, 606 partes de

15. agua helada y 127 partes de bicarbonato sódico. Se obtienen 840 partes de una solución acuosa clara casi incolora, que contiene de 18 a 19% peso/peso de sal interna disódica de tris(sulfatoetil)sulfonio.

EJEMPLO 3 - Se agitan a -20°C 23 partes de un jarabe que contenga 80% peso/peso de sal interna

20. de bis(β -hidroxietil)-(β -sulfitoetil)sulfonio, preparada por la reacción de tioglicol con una mezcla de óxido de etileno y dióxido de azufre, y 70 partes de dióxido de azufre. Se agregan lentamente durante 30 minutos a la mezcla de reacción agitada, 24 partes de trióxido

25. de azufre manteniendo la temperatura de reacción de -15°C a -20°C en toda la masa. La mezcla de reacción se deja calentar a continuación a 15°C; el exceso de dióxido de azufre se permite que se evapore y las últimas trazas se eliminan a presión reducida. La masa viscosa se di-

30. suelve en 40 partes de agua de 15 a 20°C, se enfría a



5. 52C y se neutraliza a esta temperatura con bicarbonato sódico (19,5 partes). A continuación se filtra la solución. Se obtienen 70,5 partes de una solución acuosa, clara y casi incolora que contiene 44,7 peso/peso de sal interna disódica de tris(β -sulfatoetil)sulfonio;

EJEMPLO 4 - Durante 3 horas se añaden lentamente 228 partes de un jarabe que contiene 88% peso/peso

10. de sal interna de bis(β -hidroxietil)- β -sulfitoetil-sulfonio y 1% de dióxido de azufre libre, a una mezcla agitada de 328 partes de ácido clorosulfónico y 8 partes de metilcloroformo, manteniendo la temperatura de reacción a 50-552C en toda la masa. Cuando la adición se ha terminado, la mezcla de reacción se mantiene a 50-552C

15. durante otros 45 minutos, y luego se agita a 50-552C durante otros 90 minutos, mientras se hace pasar ^{una} corriente de nitrógeno para eliminar el cloruro de hidrógeno y el metilcloroformo disueltos. La masa de sulfatación

20. se enfría a 20-252C y se disuelve en una mezcla de 100 partes de hielo y 350 partes de agua helada. A continuación se añade cuidadosamente bicarbonato sódico sólido a la solución resultante, en grado tal que se evita la formación de espuma indebida, y se mantiene la

25. temperatura inferior a 52C, hasta que el pH de la solución ha aumentado hasta 3 3,3. Esto precisa aproximadamente 173 partes de bicarbonato sódico. Se añaden 4 partes de carbón decolorante y 8 partes de Hyflo Super-cel (Marca Comercial Registrada), la mezcla se agita de

30. 0 a 32C durante 60 a 90 minutos y luego se filtra. La torta del filtro se lava dos veces con 75 partes de agua helada y los filtrados y lavados se combinan. Se obtie-



nan 1020 partes de una solución clara, casi incolora, que contiene 38,2% peso/peso de sal interna disódica de tris(β -sulfatoetil)sulfonio.

EJEMPLO 5 - Se agitan de 20 a 25°C/190 partes de jarabe

5. que contengan 90,5% peso/peso de sal interna de bis (β -hidroxietil)- β -sulfitoetil sulfonio, y aproximadamente 1% de dióxido de azufre y se agregan lentamente durante 6 horas 192 partes de trióxido de azufre. La temperatura se eleva a 35-40°C durante la primera hora, y se mantiene a esta temperatura durante la adición del trióxido de azufre restante. Cuando la adición se termina, la mezcla de reacción se mantiene a 40-45°C durante una hora más. La masa de sulfatación se enfría a 20-25°C, se disuelve en 330 partes de agua helada, se neutraliza con bicarbonato sódico y se trabaja como se describe en el ejemplo 4.
- 10.
- 15.

Se obtienen 830 partes de una solución clara, casi incolora, que contiene 37,1% peso/peso de sal interna disódica de tris(β -sulfatoetil)sulfonio.

20. EJEMPLO 6 - En lugar de jarabe de sal interna de bis (β -hidroxietil)- β -sulfitoetil-sulfonio usado en el ejemplo 4, puede utilizarse un jarabe que contenga 223 partes de sal interna de bis(β -hidroxipropil)- β -sulfitoetil-sulfonio. Se obtiene una solución clara casi incolora y acuosa que contiene de 36 a 40% peso/peso de sal interna disódica de β -sulfatoetil-bis(β -sulfatopropil)sulfonio.
- 25.

EJEMPLO 7 - En lugar del jarabe de sal interna de bis

- (β -hidroxietil)- β -sulfitoetil-sulfonio, usada en el ejemplo 5, puede utilizarse un jarabe que con-
- 30.



284187

tenga 193 partes de sal interna de bis(β -hidroxipropil- β -sulfitoetil sulfonio. Se obtiene una solución clara, casi incolora que contiene 36 a 40% peso/peso de sal interna de β -sulfatoetil-bis-(β -sulfatopropil)sulfonio.

- 5. EJEMPLO 8 - Se añaden lentamente, durante 3 horas, 321 partes de un jarabe que contiene 88% peso/peso de sal interna de etil- β -hidroxietil- β -sulfatoetil-sulfonio, a una mezcla agitada de 385 partes de ácido clorosulfónico y 10 partes de metilcloroformo, manteniendo la mezcla de reacción a 50-55°C en toda la masa. Cuando la adición es completa, la mezcla de reacción se mantiene a 50-55°C durante otras 45 minutos, y luego se agita a 50-55°C durante otros 90 minutos, mientras se hace pasar una corriente de nitrógeno, para retirar el cloruro de hidrógeno y el metil-cloroformo disueltos. La masa de sulfatación se enfría a 20-25°C y se disuelve en una mezcla de 350 partes de hielo machacado y 1.000 partes de agua helada. Luego se añade cuidadosamente bicarbonato sódico a la solución resultante en grado tal que se evite la espuma indebida, y se mantiene la temperatura inferior a 5°C, hasta que el pH de la solución es de 3 a 3,5. La temperatura se eleva a continuación a 20-25°C, se agregan 10 partes de carbón decolorante y 20 partes de Hyflo Supercel (Marca Comercial Registrada), y después de agitar otra hora, la mezcla se filtra para obtener una solución acuosa clara y prácticamente incolora que contiene 20-24% peso/peso de sal interna sódica de etil-bis(β -sulfatoetil)sulfonio.

- 30. EJEMPLO 9 - Se agitan a 20-25°C, 321 partes de un jarabe que contiene 88% peso/peso de sal interna



-13-

282187

- de etil- β -hidroxietil- β -sulfitoetil-sulfonio y se añaden lentamente 264 partes de trióxido de azufre durante 6 horas, permitiendo que la temperatura ascienda a 35-40°C durante la primera hora manteniendo esta temperatura durante el resto de la adición. Cuando ésta termina, la mezcla de reacción se mantiene a 40-45°C durante otra hora, se enfría a 20-25°C y se trabaja como se describe en el ejemplo 8.

N O T A

10.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente

15.

indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Inglaterra con fecha 17 de enero de 1962, nº 1754/62 acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido

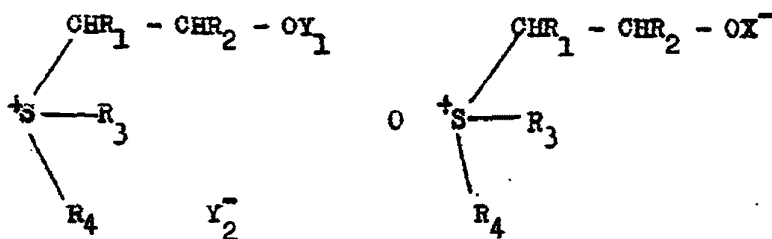
20.

invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE SALES INTERNAS DE SULFONIO, SULFATADAS" caracterizándose por lo siguiente:

25.

1ª - Procedimiento de obtención de sales internas de sulfonio, sulfatadas, caracterizado por comprender la reacción, con agentes sulfatantes, de sales de sulfonio o sales interiores de sulfonio de fórmulas generales

284187



en las que R_1, R_2, R_3, R_4 y X, Y_1 e Y_2 son como antes se definió.

- 2a - Procedimiento según reivindicación 1a, caracterizado porque la mezcla de reacción se mantiene en estado fluido empleando una sal de sulfonio o una sal interna de sulfonio, fluida en las condiciones de reacción y/o empleando un diluyente o varios inertes y miscibles, para la masa de sulfatación y la reacción de sulfatación puede realizarse opcionalmente en presencia de un diluyente inerte immiscible con la masa de sulfatación.
- 5.
- 10.

- 3a - Procedimiento según reivindicación 1a o 2a, caracterizado porque la sal de sulfonio o la sal interna de sulfonio, opcionalmente disuelta en un diluyente miscible inerte o mezclada con él, se añade al agente de sulfatación opcionalmente mezclado con un diluyente inerte miscible o immiscible con la masa de sulfatación.
- 15.

- 4a - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a, 2a o 3a, caracterizado porque el agente de sulfatación es ácido clorosulfónico.
- 20.

5a - Procedimiento según reivindicación 4a, caracterizado porque la reacción de sulfatación se realiza a temperaturas comprendidas entre 40 y 60°C.

- 6a - Procedimiento según reivindicación 1a o 2a, caracterizado porque el agente de sulfatación se añade a la sal de sulfonio o a la sal interna de sulfonio.
- 25.

15 ENE



nio que se mezcla opcionalmente con un diluyente inerte miscible o immiscible con la masa de sulfatación.

5. 7ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª, 2ª, o 6ª, caracterizado porque el agente de sulfatación es el trióxido de azufre.

8ª - Procedimiento según reivindicación 7ª, caracterizado porque la reacción de sulfatación se realiza a temperaturas comprendidas entre los límites de 30 a 40°C.

10. 9ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizados porque el anhídrido de que se deriva X es el dióxido de azufre.

15. 10ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque el anhídrido de que se derivan Y_1 e Y_2 es el anhídrido acético.

11ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 10ª, caracterizado porque el diluyente inerte miscible es el dióxido de azufre.

20. 12ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 11ª, caracterizado porque el diluyente immiscible inerte es el metilcloroformo.

25. 13ª - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriormente caracterizado porque la sal interna de sulfónico se neutraliza finalmente con un reactivo alcalino que es carbonato sódico o bicarbonato sódico.

14ª - Procedimiento de obtención de sales internas de sulfónico, sulfatadas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

30. Esta Memoria consta de quince hojas escritas

a máquina por una sola cara.

15 B



Madrid,

284187

15 ENE 1967
IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ ACEBO / MODEV
s. s.

