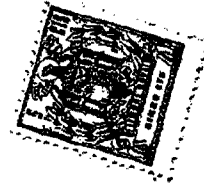


293109



PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D.16421.

293109

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para mejorar la estabilidad química de soluciones acuosas".

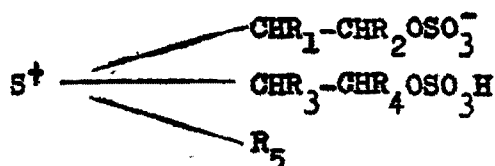
Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a un procedimiento para mejorar la estabilidad química de sales de sales internas de bis- o tris- (β -sulfatoalkil) sulfonio.

5. Por sales de sales internas de bis- o tris- (β -sulfatoalkil)sulfonio, se indican las sales de

293109

sales internas de fórmula general



en la que R_1 , a R_5 son como luego se define.

En la fórmula anterior, R_1 , a R_4 pueden ser iguales o distintas y pueden ser hidrógeno o un grupo alquilo inferior, que con preferencia contenga de 1 a 3 átomos de carbono. R_5 puede ser el grupo ($\text{CHR}_3-\text{CHR}_4-\text{OSO}_3\text{H}$) o un alquilo de cadena recta o ramificada, sustituido o no, o un grupo alquénilo, arilo, aralkilo, alicíclico, sustituido o no como luego se define.

Los grupos alquilo de cadena lineal o ramificada de los que se elige R_5 pueden contener hasta 22 átomos de carbono, pero se prefiere que contengan de 1 a 18 átomos de carbono. Por grupo alquilo sustituido se indica el grupo ($\text{CHR}_3-\text{CHR}_4\text{OH}$) o un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que puede contener hasta 22 átomos de carbono y contiene, como sustituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo, carboxilo, etilo, ester, mercapto, tioéter, keto, ciano, o ésteres de ácido sulfónico o ácido sulfúrico.

Por grupos alquénilo se indican grupos hidrocarburos alifáticos que contengan un doble enlace, por ejemplo grupos vinilo, metilvinilo o alilo. Por grupos arilo, se indican los grupos derivados de un elemento de la serie bencénica o naftalénica, por ejemplo grupos fenilo o naftilo. Por grupos aralkilo, se indican grupos alquilo que están sustituidos por un grupo arilo, por ejemplo el grupo bencilo. Por grupos

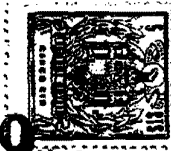
293109



- 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 que contenga por lo menos un átomo de un elemento distinto del carbono tal como oxígeno, azufre o nitrógeno, tal como por ejemplo los grupos piridilo o quinonilo. Cualquiera de los grupos antes citados puede contener, como sustituyentes, por ejemplo, grupos hidroxilo, carboxilo, éter, ester, mercapto, tioéter, keto, ciano, ácido sulfónico o ester sulfúrico.
- 5.
- 10.

- Las sales alcalinas o alcalino térreas de sales internas de bis- o tris- β - sulfato-alkilsulfonio, pueden aislarse en forma de polvos cristalinos blancos, por ejemplo por evaporación de sus soluciones en metanol acuoso, a presión reducida, pero los productos así obtenidos son higroscópicos y pierden rápidamente su carácter de polvos de fácil manejo y fluencia libre. Se ha comprobado que es preferible fabricar y aislar las sales de las sales internas de bis- o tris- (β -sulfatealkil)-sulfonio, en forma de soluciones acuosas, como se describe en las solicitudes de las patentes británicas núms. 27.249/61 y 1.754/62 de los mismos solicitantes.
- 15.
- 20.

- Las sales internas de sulfatealkil sulfonio se descomponen con gran facilidad en las soluciones alcalinas y es necesario aislar los productos a un pH ácido. La descomposición de las sales de sulfato alkilsulfonio, ocurre todavía, en cierto grado, sin embargo, en condiciones ácidas, acelerándose el ritmo
- 25.
- 30.



293109

a temperaturas elevadas. Se ha comprobado que en solución ácida, el ritmo de descomposición de las sales internas de sulfato alquil sulfonio, es mayor tanto a un pH ácido elevado, por ejemplo de 3,5 a 7, como a

5. un pH reducido, por ejemplo 0,5 a 2 que en el grado de pH comprendido entre 2 y 3,5 y que la estabilidad de la solución se mejora ajustando a un pH de valor comprendido entre 2 y 3,5 y con preferencia entre 2,7 y 3,3, en presencia de un sistema amortiguador preparado para mantener el valor del pH de la solución
10. dentro de estos límites y, especialmente, en presencia de pequeñas cantidades de ácidos débiles y o sus sales amónicas, alcalinas o alcalino térreas.

15. Así, de acuerdo con este invento se proporcionan soluciones acuosas de las sales internas de las sales de bis- o tris- (β -sulfatoalkil)sulfonio, que contengan un sistema amortiguador preparado para mantener el pH de la solución comprendido entre los límites de 2 a 3,5 y, con preferencia, del orden de 2,7 a 3,3. Este invento comprende también un procedimiento para mejorar la estabilidad química de soluciones acuosas de las sales de sales internas de bis- o tris- (β -sulfatoalkil)sulfonio, que comprende el añadir a
20. las mismas un ácido débil o una sal de ácido débil, de amonio metal alcalino o alcalino térreo y el ajustar el pH a un valor comprendido entre 2 y 3,5 y, con preferencia del orden de 2,7 a 3,3.
- 25.

30. Por ácidos débiles se indican ácidos monobásicos en los que el valor pK no es inferior a 2 ni superior a 5, por ejemplo ácido fórmico (pK,3,7) y



293109

- ácido acético (pK , 4,7), y ácidos polibásicos en los que el valor pK del primer átomo de hidrógeno no es inferior a 2 ni superior a 5, por ejemplo ácido fosfórico (pK_1 , 2,15), ácido cítrico (pK_1 , 3,1), ácido tartárico (pK_1 , 3), ácido succínico (pK_1 , 4) y ácido maleico (pK_1 , 2,9). La cantidad de ácido débil o de una sal de ácido débil que se añade a la solución acuosa, es un pequeño porcentaje del peso de la solución, con preferencia de 0,25% a 5%. Los ácidos preferidos en este invento son aquellos en que el valor pK del hidrógeno primero ó único, está comprendido entre 2 y 4. Como ejemplos de ácidos preferidos, pueden citarse en especial el ácido fórmico, pK , 3,7 y el ácido cítrico, pK_1 , 3,1.
5. Constituyen sistemas amortiguadores especialmente preferidos para usarse en este invento, las mezclas de uno o más ácidos débiles con las sales correspondientes de amonio, alcalinas o alcalino térreas. El ácido y las sales de amonio, metales alcalinos o alcalino térreos o sus soluciones, pueden añadirse a las soluciones acuosas de las sales de sales internas de bis- o tris (β -sulfatoalkil) sulfonio, pero se prefiere añadir el ácido libre a una solución acuosa parcialmente neutralizada de una sal interna de bis- o tris- (β -sulfatoalkil)sulfonio, a un pH aproximadamente de 2, a 2,5, ajustándose a continuación el pH de la solución para el valor deseado, por ejemplo, 2,7 a 3,3, por adición de un alcali, especialmente bicarbonato sódico.
10. Este invento se aclara, sin limitarse, por
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

293109



los ejemplos siguientes, en los que las partes y porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1.- A una solución acuosa al 20% de sal interna de disodio tris- (β -sulfatoetil)sulfonio, preparada por el método del ejemplo 5 de la solicitud de patente británica pendiente nº 27.249/61 de los mismos solicitantes, se le añadieron las cantidades de ácido

- 5. indicadas en la tabla siguiente, y luego se ajustaron los valores de pH de las soluciones a 25°C, 45°C y 65°C,
- 10. retirándose porciones a intervalos regulares y analizándose con respecto al contenido de sal interna de disodio tris- (β -sulfatoetil)sulfonio. Las muestras se clasificaron por orden de estabilidad química; 1 indica la menor pérdida de producto, y 8 la mayor pérdida del producto. (=1 e =2, indican que las diferencias en la estabilidad estaban comprendidas o eran del orden de los límites de exactitud del método analítico).
- 15.

	<u>pH inicial</u>	<u>Acido usado y cantidad</u>	<u>Orden de estabilidad química</u>
	6,5	2% peso/peso fosfórico	7
20.	6.5.	5% peso/peso fosfórico	8
	5.0	2% peso/peso acético	5
	5.0	5% peso/peso acético	6
	4.0	2% peso/peso fórmico	3
	4.0	5% peso/peso fórmico	4
25.	3.0	2% peso/peso fórmico	=2
	3.0	5% peso/peso fórmico	=1
	3.0	2% peso/peso cítrico	=2
	3.0	5% peso/peso cítrico	=1
	2.0	2% peso/peso fórmico	=2
30.	2.0	5% peso/peso fórmico	=1



293109

2.0	2% peso/peso cítrico	=2
2.0	5% peso/peso cítrico	=1
1.5	5% peso/peso fórmico	9
1.0	5% peso/peso fórmico	10

5. EJEMPLO 2.- A una solución acuosa al 20% de sal interna de disodio tris- (β -sulfatoetil)sulfonio, preparada por el método del ejemplo 1, de la memoria de la solicitud de patente británica nº 1.754/62, pendiente de resolución, y a un pH de 2,5 se añadieron las cantidades

10. de ácido que se indican en la tabla siguiente, y los valores de pH de las soluciones, se reajustaron para pH de 2,5 con bicarbonato sódico sólido. Las muestras se conservaron y analizaron como se describe en el ejemplo 1. Las estabilidades químicas se resumen en la tabla siguiente.

15.

<u>pH inicial</u>	<u>Cantidad de ácido usada</u>	<u>Orden de estabilidad química</u>
2.5	Ninguno	3
2.5	2% cítrico	1
2.5	2% fórmico	2

20. EJEMPLO 3.- Una solución acuosa al 20% de sal interna de disodio tris- (β -sulfatoetil)sulfonio, preparada por el método del ejemplo 8 de la memoria de la solicitud de patente británica nº 27.249/61 pendiente de resolución, se enfrió a 0-2°C y se filtró de un precipitado

25. cristalino de sulfato sódico decahidratado. Muestras de la solución se trataron luego con distintos ácidos y se ajustaron a diferentes valores de pH como se resumen en la tabla siguiente.

30. Las soluciones se conservaron a 45°C, y se ana-



293109

lizaron porciones a intervalos. Las estabilidades químicas se resumen en la tabla siguiente.

	<u>pH inicial</u>	<u>Acido usado y cantidad</u>	<u>Orden de estabilidad química</u>
5.	3.2	2% peso/peso cítrico	5
	3.2	5% peso/peso cítrico	2
	3.2	2% peso/peso fórmico	4
	3.2	5% peso/peso fórmico	1
	3.2	2% peso/peso tartárico	3
10.	3.3	Ninguno	6

10. EJEMPLO 4.- Una solución acuosa al 35% de sal interna de sodio tris- (β -sulfatoetil)sulfonio, preparada por el método del ejemplo 1, de la memoria de la solicitud de patente británica nº 1.754/62 de los mismos solicitantes, pendiente de resolución, se enfrió a 0,5°C y se filtró de un precipitado cristalino de sulfato sódico decahidratado. Luego se trataron muestras de la solución con distintos ácidos, y los valores de pH se ajustaron como se indica en la tabla siguiente. Las soluciones se conservaron a 45°C, y se analizaron partes de ella a intervalos. Las estabilidades químicas se resumen en la tabla siguiente.

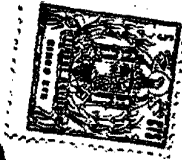
	<u>pH inicial</u>	<u>Acido usado y cantidad</u>	<u>Orden de estabilidad química</u>
	3.0	2% peso/peso cítrico	=4
25.	3.0	5% peso/peso cítrico	2
	3.0	2% peso/peso fórmico	=4
	3.0	5% peso/peso fórmico	1
	3.0	2% peso/peso tartárico	3
	3.0	5% peso/pesp acético	5
30	3.0	Ninguno	6

293109



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente 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 nº 41528/62 de fecha 2 de noviembre de 1.962, accogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTOS PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD QUÍMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 15. 1^o.- Procedimientos para mejorar la estabilidad química de soluciones acuosas de sales de sales internas de bis- o tris- (β - sulfatoalkil)sulfonio caracterizado por comprender el añadir a las mismas un ácido débil o una sal de amonio, metal alcalino metal alcalino térreo, de un ácido débil, y el ajustar el pH a un valor comprendido entre 2, y 3,5 y, con preferencia, entre 2,7 y 3,3.
10. 20. 2^o.- Procedimientos según reivindicación 1^o, caracterizado por comprender el añadir a dichas sales, ácido fórmico o ácido cítrico y el ajustar el pH a un valor comprendido entre 2 y 3,5, y con preferencia entre 2,7 y 3,3, por adición de bicarbonato sódico.
15. 25. 3^o.- Procedimientos según cualquiera de las reivindicaciones 1^o o 2^o, caracterizado porque la sal de la interna bis- o tris- (β -sulfatoalkil) sulfonio,
- 30.



293109

es la sal interna de disodio tris- (β -sulfatoetil)sulfonio.

4^a.- Procedimientos para mejorar la estabilidad química de soluciones acuosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 NOV. 1963.

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GOMEZ REBO Y MODEST