

P.- 45.488

MP. 138/Spain

DECCION TECNICA

ALBRIGHT & WILSON L. D. C.

CO7  
CLASE C

382057

Memoria descriptiva

18



para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de ALBRIGHT & WILSON LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Oldbury, cerca de Birmingham, Warwickshire,  
Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA SULFONAR ISOBUTENO"

(Clase Internacional CO7c)



La presente invención se refiere a la sulfonación de isobuteno para producir ácido metalilsulfónico o sus sales. Estos compuestos encuentran aplicación en reacciones de copolimerización con acrilonitrilo o acetato de vinilo, y también en la producción de ciertos materiales detergentes especiales.

En la Memoria descriptiva de la Patente Británica Nº 942130 se describe un procedimiento adecuado para la sulfonación de una amplia variedad de compuestos orgánicos, utilizando complejos de trióxido de azufre, ácido clorosulfónico o ácido sulfúrico fumante, con ésteres orgánicos de oxiácidos de fósforo como agente de sulfonación. Se indica que el modo más ventajoso de efectuar la reacción es un disolvente orgánico inerte, citándose específicamente ciertos disolventes clorados, bisulfuro de carbono, benceno y hexano.

Se ha encontrado que hay dificultades para efectuar la reacción entre este complejo preformado de trióxido de azufre con un éster de cualquier oxiácido de fósforo e isobuteno, o desde luego con una mezcla de los componentes que pueden formar un complejo durante la reacción en estos disolventes. Se ha comprobado, por ejemplo, que el uso de disolventes clorados tiende a dar un producto que tiene mayor contenido de ión cloruro que el que puede desearse para muchas aplicaciones, en particular si el metalilsulfonato ha de copolimerizarse con acrilonitrilo o acetato de vinilo, como resultado de la descomposición de este disolvente.

Se ha comprobado que el dióxido de azufre líquido es un disolvente muy satisfactorio para la reac-

382057

18 SEP



5 ción de, o bien un SO<sub>3</sub> preformado/éster de ácido de fósforo, o bien una mezcla de SO<sub>3</sub> y tal éster de oxiácido de fósforo e isobuteno. Además, el uso de este disolvente da como resultado un mayor rendimiento de la reacción cuando se usan cantidades estequiométricas de reactivos, y en un producto que tiene un contenido superior de sulfonato no saturado que el que se obtiene utilizando disolventes clorados, y que por consiguiente puede ser posible omitir la fase de separación requerida cuando se usan, por ejemplo, disolventes clorados para separar el producto sulfonado no saturado deseado del producto de hidroxisulfonato saturado no deseado.

15 Según ello, la presente invención proporciona un procedimiento para la sulfonación de isobuteno, que comprende hacer reaccionar isobuteno con un complejo preformado de trióxido de azufre y un éster de cualquier oxiácido de fósforo, o una mezcla del éster del oxiácido de fósforo y trióxido de azufre que puede formar un complejo in situ, empleando dióxido de azufre líquido como disolvente para la reacción.

20 Los ésteres de oxiácidos de fósforo para su empleo en el procedimiento de la presente invención son ésteres de ácido ortofosfórico o fosforoso con alcoholes alifáticos que tienen de 2 a 8 átomos de carbono, o alcoholes aromáticos o alcohol-aromáticos, tales como el fenol y el alcohol bencílico. Normalmente se prefiere emplear los triorganofosfatos o fosfitos de fórmulas (RO)<sub>3</sub>P(O) y (RO<sub>3</sub>)P respectivamente, pero también pueden emplearse si se desea los compuestos mono o diorgánicos de fórmulas (RO)<sub>2</sub>P(O)OH, ROP(O)(OH)<sub>2</sub>, (RO)<sub>2</sub>POH y



5 ROP(OH)<sub>2</sub>. En estas fórmulas, R representa un grupo orgánico tal como se ha definido anteriormente. Compuestos adecuados incluyen fosfatos de trietilo, triisopropilo, trihexilo, triciclohexilo y trifenilo. No obstante, se prefiere particularmente el fosfato de tributilo, ya que éste puede recuperarse de modo relativamente fácil a partir del producto.

10 El complejo de trióxido de azufre con un éster de un oxiácido de fósforo puede formarse in situ en el recipiente de reacción que ha de emplearse para llevar a cabo la reacción de sulfonación antes de la introducción del isobuteno. Alternativamente, el éster de un oxiácido de fósforo puede añadirse por separado a los reactivos SO<sub>3</sub> e isobuteno, o disolverse en la disolución de isobuteno y dióxido de azufre líquido. Cuando es éste el caso, la formación del complejo se efectúa normalmente en un disolvente de dióxido de azufre. El trióxido de azufre puede introducirse en el éster de cualquier oxiácido de fósforo en forma de un gas o de un sólido, no obstante, se emplea más preferiblemente trióxido de azufre líquido, añadiéndose lentamente. Alternativamente, el complejo puede formarse en otro lugar y ser introducido subsiguientemente en el recipiente de la reacción de sulfonación.

25 La reacción de sulfonación se lleva a cabo normalmente en el punto de ebullición del dióxido de azufre líquido (es decir, aproximadamente 10°C a presión atmosférica), aunque si se desea pueden emplearse temperaturas inferiores. Alternativamente, la reacción puede llevarse a cabo a temperaturas superiores bajo presión

382057



superior a la atmosférica, para mantener líquido el disolvente.

5 El procedimiento de la invención puede llevarse a cabo bien como procedimiento continuo o discontinuo. Si se hace lo primero, es necesario, si se emplea un complejo preformado, que el complejo entre el trióxido de azufre y el éster de un oxiácido de fósforo sea llevado a cabo en algún otro sitio distinto del recipiente de sulfonación. Si se emplea un procedimiento discontinuo, el isobuteno puede añadirse a una disolución del complejo en dióxido de azufre líquido, siendo conveniente que el complejo haya sido formado en el mismo disolvente. Normalmente es conveniente introducir el isobuteno en la disolución a través de un tubo de rociado.

15 Una vez completada la sulfonación, el disolvente de dióxido de azufre puede eliminarse por ebullición, por ejemplo por calentamiento a aproximadamente 40°C, dejando el ácido metalilsulfónico. Si, como se desea normalmente, el producto requerido es una sal del producto ácido obtenido extrayendo el disolvente de la mezcla de reacción, ésta puede obtenerse dejando que el ácido reaccione con una base adecuada. Por ejemplo, puede obtenerse la sal de sodio por reacción de la sal de ácido con una disolución acuosa al 15% de hidróxido de sodio. El compuesto oxigenado de fósforo puede separarse del metalilsulfonato o ácido metalilsulfónico por reposo (por ejemplo durante 16 horas), y separación de las capas orgánica y acuosa formadas. Alternativamente, puede emplearse la extracción con disolventes, utilizando normalmente una fracción volátil de petróleo como agente de extracción.



Puede emplearse la evaporación de la fase acuosa para obtener un producto sólido.

Si se desea, el producto puede recristalizarse para aumentar su pureza. Si se desea que no contenga sustancialmente nada de hidroxisulfonato (del que se forman a veces pequeñas cantidades en la reacción) ni de sulfato de sodio subproducto, éstos pueden eliminarse sometiendo el producto a reflujo con IMS (alcoholes metilados industriales) acuoso.

#### 10 Ejemplo 1

Preparación de metalilsulfonato de sodio utilizando SO<sub>2</sub> e isobuteno en proporción estequiométrica (con respecto al trióxido de azufre empleado).

Se introdujo fosfato de tributilo (270 g., 1,015 moles) en un matraz de 2 litros de 4 bocas provisto de inserción para termómetro, agitador, tubo de adición de gas y colector o condensador frío de hielo/acetona, instalándose tubos de Cl<sub>2</sub>Ca si son necesarios. Se destilaron en el matraz 500 g. de SO<sub>2</sub>, manteniéndose la temperatura a -10°C empleando un baño de acetona/hielo. El tubo de adición de gas fué sustituido por un embudo de goteo, y se añadió SO<sub>2</sub> (80 g., 1 mol) gota a gota, manteniendo la temperatura a -10°C. El embudo de goteo fué sustituido por un tubo rociador, y se hizo pasar a la disolución isobuteno (56 g., 1 mol), a 1,5-1,0 litros por minuto. Una vez completada la adición, el SO<sub>2</sub> fué extraído por destilación calentando a 40°C durante 1,5 horas, empleando baño maría. La extracción se completó empleando una bomba de agua, y después se añadió NaOH (42 g., 1,05 moles) manteniendo la temperatura a 30°C.

382057

18



El producto fué transferido a un embudo de separación o decantación, y se dejó que tuviera lugar la separación durante 16 horas. La fase acuosa inferior fué separada y evaporada hasta sequedad para dar un sólido blanco (174,5 g).

La fase de fosfato de tributilo fué secada utilizando  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro, siendo la cantidad recuperada de 264 g.

Análisis del sólido blanco-  $\text{I}_2/\text{V}$  = 154  
 $\text{SO}_4\text{Na}_2$  = 2,93%  
 $\text{SO}_3\text{Na}_2$  = 0,81% (a causa de una extracción inadecuada de  $\text{SO}_2$ )  
 $\text{H}_2\text{O}$  = 4,44%  
 $\text{ClNa}$  = 0,01%

Conversión en sulfonato no saturado = 92%  
Proporción de sulfonato no saturado a hidroxisulfonato = 100:10,5  
Recuperación de fosfato de tributilo = 98%

Experimento Comparativo 1.

Preparaciones de metalilsulfonato de sodio utilizando disolvente de  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  e isobuteno en proporción estequiométrica (con respecto al trióxido de azufre utilizado).

Se introdujo diclorometano (500 g.) en un matraz de 2 litros y 4 bocas provisto de inserción para el termómetro, agitador, embudo de goteo y condensador de agua. Se colocaron tubos de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  cuando fueron necesarios, para excluir el agua del aparato. Se añadió fosfato de tributilo (275 g., 1,03 moles). Se añadió trióxido de azufre (1,0 mol, 80 g.) gota a gota, manteniendo la



reacción a 20°C empleando un baño refrigerante. El embudo de goteo fué sustituido por un tubo rociador, y se hizo pasar isobuteno (56 g., 1,0 mol) a la disolución compleja, a 1,5 a 2 litros por minuto, manteniendo la temperatura entre -10°C y -5°C, empleando un baño de acetona/hielo. La temperatura fué aumentada después a 40°C durante 2 horas utilizando un baño maria en lugar del baño de refrigeración, y se añadió la NaOH (42 g., 1,05 moles) en agua (320 g.), manteniendo la temperatura en aproximadamente 30°C.

El producto fué transferido a un embudo de decantación y se dejó que tuviera lugar la separación durante 16 horas. La fase orgánica inferior que constaba de fosfato de tributilo y diclorometano fué secada utilizando  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhidro. El  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  fué separado por filtración y el diclorometano fué separado por destilación, dejando fosfato de tributilo (272 g.).

La fase acuosa superior fué evaporada, dando un sólido blanco (167 g.). Análisis del sólido blanco.

$$- \text{I}_2/\text{V} = 149$$

$$\text{SO}_4\text{Na}_2 = 0,22\%$$

$$\text{ClNa} = 0,12\%$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0,9\%$$

(El método utilizado en la invención para determinar  $\text{I}_2/\text{V}$  da un valor de 185 para el metalilsulfonato de Na puro, en contraposición al valor teórico de 160. No obstante, no son desusadas las determinaciones experimentales altas de valores de yodo para sulfonatos no saturados, y se confía en que 185 es el verdadero índice de yodo del metalilsulfonato, tal como se determina por el método de análisis



382057

empleado en la invención).

Conversión en metalilsulfonato de Na = 85,1%

Proporción de sulfonato no saturado a hidroxisulfonato = 100:22,6.

5 Recuperación de fosfato de tributilo = 98,9.

Se ha obtenido metalilsulfonato de Na puro por recristalización del producto crudo a partir de IMS/H<sub>2</sub>O. (Se confirmó la pureza del producto recristalizado por análisis elemental y espectroscopía de resonancia magnética nuclear).

10

Utilizando un método tipo para la determinación de I<sub>2</sub>/V, se obtuvo un valor de 185 para el producto puro, aunque el resultado teórico esperado es de 160. En la bibliografía hay publicaciones en las que se citan sulfonatos no saturados que dan valores anormalmente altos de I<sub>2</sub>/V (por ej., J.A.C.S. Vol 81, p. 1995-2007). Como el valor de 185 es reproducible, se ha utilizado para calcular conversiones globales y la proporción de sulfonato no saturado a hidroxisulfonato en los productos.

15

20

Ejemplo 2

El procedimiento experimental fué idéntico al del Ejemplo 1, pero se añadió isobuteno en exceso (aproximadamente 67 g., 1,2 moles) a la disolución compleja, en lugar de 56 g., como en el Ejemplo 1.

25

El peso de producto sólido blanco era de 158,1 g.

Análisis del sólido: I<sub>2</sub>/V = 173  
SO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> = 3,52%  
H<sub>2</sub>O = 0,7%  
ClNa = 0,01

30

14.9.70

382057

18 SEP



Conversión en metalilsulfonato de Na = 93,5%

Proporción de sulfonato no saturado a hidroxisulfonato = 100:2,25

Recuperación de fosfato de tributilo = 98,5%

Ejemplo Comparativo 2

5 El procedimiento experimental fué idéntico al del Experimento 1, pero se añadió isobuteno en exceso (aproximadamente 112 g., 2 mols) al complejo, en lugar de 56 g. (1 mol).

10 El peso de producto sólido blanco era de 167 g.

Análisis del sólido blanco:  $I_2/V = 170,6$   
 $SO_4Na_2 = 1,98\%$   
 $ClNa = 0,135\%$   
 $H_2O = 0,6\%$

15 Conversión en sulfonato no saturado = 97,5%  
Proporción de sulfonato no saturado  
a hidroxisulfonato = 100:5,26

Recuperación de fosfato de tributilo = 99%

Ejemplo comparativo 3

20 Se repitió el procedimiento de los Experimentos 1 y 2, empleando un exceso de 20% de isobuteno, añadiéndose éste al complejo en una disolución en diclorometano.

Resumen de resultados

14.9.70

14.9.70

	Disolvente	Isobuteno en exceso	Conversión, %	Proporción de sulfonato no saturado a hidroxisulfonato
Exp. Comp. 1	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>	0	85,1	100 : 22,6
Ejemplo 1	SO <sub>2</sub>	0	92	100 : 10,5
Exp. Comp. 2	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>	100%	97,5	100 : 5,26
Ejemplo 2	SO <sub>2</sub>	20%	93,5	100 : 2,25
Exp. Comp. 3	CH <sub>2</sub> CL <sub>2</sub>	20%	88	100 : 8,45

382057





# 382057

## Ejemplo 3

Una muestra (499 g.) con análisis  $I_2/V = 173$ ,  $SO_4Na_2 = 4,49\%$ ,  $ClNa = 0,1\%$ , fué sometida a reflujo con 85% de IMS/ $H_2O$  (400 g). El  $SO_4Na_2$  fué separado por filtración de la disolución caliente, y las aguas madres fueron enfriadas. Los cristales blancos que precipitaron fueron separados por filtración (peso = 19,1 g.), y secados extensivamente.

5  
10  
Análisis de los cristales:  $I_2/V = 184,5$ ,  $SO_4Na_2 = 0,1\%$ ,  $ClNa = 0,1\%$

Nota. El contenido de cloruro de la muestra es alto porque fué preparada utilizando un disolvente de diclorometano para preparar el complejo, separando después este disolvente y sustituyendo el disolvente de  $SO_2$  antes de la sulfonación.

15

## Ejemplo 4

Se introdujo fosfato de tributilo (270 g., 1,015 moles) en un matraz de reacción de 2 litros provisto de inserción para el termómetro, tubo de adición de gas, agitador, embudo de goteo y un condensador enfriado por medio de una mezcla de hielo y acetona. El matraz de reacción fué enfriado suspendiéndolo en un baño que contenía una mezcla de hielo y acetona. Al fosfato de tributilo contenido en el matraz se añadieron después 500 g. de dióxido de azufre líquido. A la disolución de fosfato de tributilo en dióxido de azufre líquido se añadieron después, simultáneamente y con agitación vigorosa, 160 g. (2 moles g.) de trióxido de azufre líquido desde el embudo de goteo, y 112 g. (2,0 moles) de iso-

20  
25

30

14.9.70

382057



buteno. El isobuteno fué introducido en forma de un gas a través de la tubería de adición de gas. La temperatura de reacción se mantuvo en  $-10^{\circ}\text{C}$  durante estas adiciones, por medio del baño de refrigeración. Una vez completada la adición de los reactivos, el dióxido de azufre fué separado por destilación calentando la mezcla de reacción a  $40^{\circ}\text{C}$  durante un período de 2 horas, y las trazas finales de disolvente fueron separadas bajo presión reducida. La mezcla de reacción fué neutralizada después por adición de 84 g. ( 2,1 moles g.) de hidróxido de sodio disueltos en 640 g. de agua. Después de la neutralización, el producto fué transferido a un embudo de decantación o separación, y se dejó que tuviera lugar la separación durante 16 horas. La fase acuosa inferior fué separada y secada, dando un producto cristalino blanco que contenía 97% de metalilsulfonato de sodio, 1,63% de sulfato de sodio, 1,8% de sulfito de sodio, 0,009% de cloruro de sodio, y 0,1% de agua. El rendimiento de metalilsulfonato de sodio fué de 98%, basado en el peso de isobuteno cargado. El producto cristalino fué disuelto en una mezcla de 85% de alcohol industrial metilado/15% de agua a  $60^{\circ}\text{C}$ , y filtrado para separar las sales inorgánicas. La evaporación de disolventes del filtrado produjo un material cristalino blanco que tenía un índice de yodo de 189 g. de yodo/100 g. de muestra, que era metalil sulfonato de sodio sustancialmente puro. La fase de fosfato de tributilo fué lavada con agua y secada a  $60^{\circ}\text{C}$  bajo presión reducida, recuperándose el 98% del éster de fosfato, que podía reciclarse a la fase de reacción.

Esta solicitud que corresponde a las pre-

sentadas en Gran Bretaña, los días 23 de Julio de 1.969, bajo el Nº 37053/69 y 4 de Mayo de 1.970, bajo el Nº 21.380/70, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

15

1ª- Un procedimiento para sulfonar isobuteno por reacción con trióxido de azufre, caracterizado porque el trióxido de azufre es empleado en forma de su complejo con un éster de un oxiácido de fósforo o la reacción se lleva a cabo en presencia de dicho éster y porque la reacción se lleva a cabo usando dióxido de azufre líquido como disolvente.

20

2ª- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el éster del oxiácido de fósforo es separado del producto de sulfonación deseado antes o después de neutralización y es devuelto al ciclo para su nuevo uso.

25

3ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque por lo menos algo del éster de un oxiácido de fósforo empleado es disuelto en la solución de isobuteno en dióxido de azufre antes del comienzo de la sulfonación.

30

4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se

14.9.70

382057



emplea un exceso molar de isobuteno de hasta 20%.

5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a menos de -5º.

5

6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el éster del oxiácido de fósforo que forma complejo con trióxido de azufre, o en cuya presencia se efectúa la reacción, es un fosfato de triálcoholo.

10

7ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA SULFONAR ISOBUTENO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15

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

Madrid,

18 SEP. 1970

P.A.

Alberio Elizalde  
Per Fed. S.

14.9.70

f.b.

f.b.