

435346

SECRET

PATENTE DE INVENCION

Ref. Le A 15 524-Sp.

| |
|----------------------|
| Est. Cl. #43 |
| COTC 143/11 // C.086 |

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIHIDROXI-
SULFONATOS CONTENIENDO ESTRUCTURAS ÉTER.

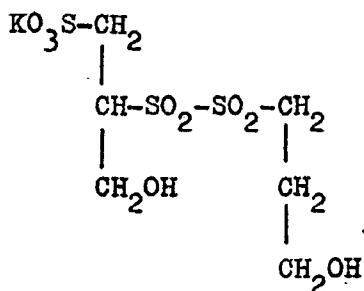
=====

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal
Alemana.

=====

La invención se refiere a un procedimiento
para preparar sulfonatos conteniendo estructuras éter,
que se derivan formalmente de ácidos dihidroxialcano-
sulfónicos, por adición de bisulfitos a dihidroxialque-
5 nos (poli)alcoxilados.

Es sabido que los hidrogenosulfitos alcalinos se pueden adicionar a enlaces dobles que están activados por grupos electrófilos, tales como, por ejemplo, grupos nitrilo ó éster (véase R.T.E. Schenk y J. Danishefsky, J. Org. Chem. 16, 1683 (1.951); O. Bayer, Ang. Chem. 61, 233 (1.949)). Además, es conocido que los bisulfitos se pueden adicionar a enlaces dobles alifáticos que sólo estén ligeramente activados. Por ejemplo, en la literatura se describe que los bisulfitos se pueden adicionar a alcohol alílico (véase M.S. Kharasch, E.M. May y F.R. Mayo, J. Org. Chem. 3, 175 (1.939)). Aquí se obtuvo el ácido 3-oxipropan-sulfónico en forma de sus sales en un rendimiento de sólo un 30 %. Se aumentó el rendimiento en la reacción de alcohol alílico y bisulfitos (Patente alemana 915.693) pero tampoco aquí se pudo evitar totalmente la formación de productos secundarios de los cuales se supone que se trata de compuestos de la siguiente estructura:



Tampoco es completa la separación del sulfonato de las sales inorgánicas que se forman durante la reacción.

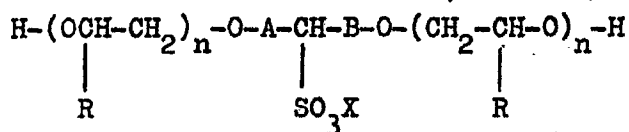
Además se conocen las sales del ácido 3-hidroxi-2-hidroximetil-propansulfónico que se pueden obtener por reacción de 2-metilenpropandiol-1,3 con bisulfitos (Publicación alemana DOS 2.224.304). El 2-metilenpropandiol-1,3 se obtie-

ne, sin embargo, sólo en reducidas cantidades y a un precio muy elevado, lo que hace prohibitivo una amplia aplicación del ácido 3-hidroxi-2-hidroximetil-propansulfónico de él obtenible. Además, es relativamente difícil separar este ácido 3-hidroxi-2-hidroximetil-propansulfónico de las sales orgánicas que se forman durante la reacción. Esto último vale también para la obtención de ácido 1,4-dihidroxibutansulfónico-2 cuyo empleo se describe para la obtención de baños estables para la cuprización sin corriente (DOS 2.132.003).

Existe por lo tanto la necesidad de dioles que contengan grupos sulfonato que se obtengan con facilidad y económicamente y que, además, debido a sus propiedades ventajosas, se pueden emplear en distintos campos de aplicación.

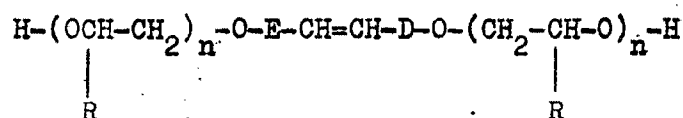
Sorprendentemente se ha descubierto que los bisulfitos se pueden adicionar en gran rendimiento y pureza a dihidroxialquenos alcoxilados.

Objeto de la presente invención es, por lo tanto, un proceso para preparar dihidroxisulfonatos conteniendo estructuras éter de la siguiente fórmula general:

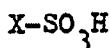


donde A y B, que pueden ser iguales ó diferentes, significan restos alquileo de cadena recta ó ramificada con 1 a 6 átomos de carbono, donde el número total de los átomos de carbono en A y B no sobrepasa el número 7, como mínimo ascienden sin embargo a 3, R significa hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₄ ó fenilo, X significa NH₄ ó un metal alcalino y n repre-

senta un número de 1 - 30, preferentemente 1 - 10, que se caracteriza porque dihidroxialquenos de (poli)-alcoxilan y estos derivados alcoxilados de fórmula general:



donde E y D, que pueden ser iguales ó diferentes, significan restos alquileo de cadena recta ó ramificada con 1 - 5 átomos de carbono, donde el número total de átomos de carbono en E y D no sobrepasa el número 6, y R significa hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₄ ó fenilo, n representa un número entero de 1 - 30, preferentemente de 1 - 10, se hacen reaccionar con bisulfitos de fórmula:



donde X significa NH₄ ó un metal alcalino, en medio acuoso, a temperaturas de hasta 100° C. y en un margen de pH entre 3 y 9, preferentemente entre 7 y 8, en presencia de oxígeno de efecto catalítico, siendo la proporción entre bisulfito y diol de 1 : 1 a 5 : 1.

Estos dihidroxi-sulfonatos, conteniendo estructuras éter, se pueden obtener de la manera mencionada en alta pureza y en muy buenos rendimientos. La separación de las sales inorgánicas, que se forman durante la reacción, es sorprendentemente sencilla y se efectúa mediante extracción de los sulfonatos de la presente invención con acetona, mezclas de acetona-agua, hidrocarburos clorados, alcoholes ó mezclas de acetona-agua. Después de la extracción, los sulfonatos ya

no contienen ningunas sales, y ni hasta cantidades reducidas pudieron ser detectadas.

Además de esta separabilidad fácil y cuantitativa de las sales inorgánicas se ha de mencionar, como ulterior ventaja, la amplia aplicabilidad de los compuestos de la presente invención: Son excelentemente adecuados como comonomeros para la obtención de poliésteres ácidamente modificados y poliuretanos y también después de su reacción, por ejemplo, con ácido cloracético (ésteres) para la obtención de poliamidas ácidamente modificadas. Los derivados más altamente etoxilados y/o propoxilados son, asimismo después de reacción, por ejemplo, con isocianatos, a diuretanos, excelentes antiestáticos y sirven como aditivos en la obtención de láminas, películas e hilos de poliacrilamida ó poliacrilnitrilo antiestáticamente aprestadas.

Los dioles insaturados empleados como productos de partida se pueden obtener en forma conocida por (poli)alcoxilación de dihidroxialquenos, tales como por ejemplo, 3-hexendiol-2,5, preferentemente, sin embargo, 2-butendiol-1,4, con por ejemplo, óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico ú óxido estirénico. Preferentemente se efectúa la reacción en sustancia ó también en disolventes, tales como dioxano ó DMF, en presencia de reducidas cantidades, preferentemente un 0,2 - 2 % en peso, de un catalizador básico tal como NaOH, KOH, metalato sódico ó potásico a temperaturas entre 50 - 180° C., preferentemente 100 - 160° C., en caso dado bajo presión en el autoclave. Se forman sustancias altamente viscosas hasta cerosas que, respecto al grado de alcoxilación, se pueden caracterizar por determinación del índice OH ó también con ayuda del espectro de resonancia magnético-

nuclear.

Para la sulfonación se pueden emplear las lejías de bisulfito industriales que se obtienen por introducción de SO_2 en la correspondiente solución acuosa de hidróxido amónico ó alcalino, recién preparada en cada caso.

La reacción de adición se puede efectuar a temperaturas hasta 100°C ., preferentemente a temperatura ambiente, y ésto goteando en la lejía bisulfítica los dioles insaturados ó bien sus soluciones acuosas, ó goteándola lentamente. La proporción molar entre el bisulfito y el diol deberá ser de 1 : 1 a 5 : 1, preferentemente de 1,1 : 1 a 2 : 1. Como catalizador para la reacción sirven el aire, oxígeno ó el oxígeno de los compuestos cededores de oxígeno, tales como por ejemplo, H_2O_2 , donde se ha de prestar atención a que el oxígeno esté presente en la mezcla de reacción en la forma lo mas finamente repartida posible, lo que se logra fácilmente mediante correspondientes dispositivos de agitación. Lo importante para un alto rendimiento en sulfonato es el pH de la solución de reacción que deberá encontrarse entre 3 - 9, dándose preferencia al margen pH de 5 - 8 y siendo especialmente preferente el pH 7. El pH deseado se ajusta mezclando la solución de bisulfito, por ejemplo, con la cantidad necesaria de amoníaco ó lejía alcalina. Durante la reacción se varía el pH en dirección hacia la zona alcalina; mediante adición simultánea de ácido diluído ó ulterior introducción de dióxido de azufre se mantiene sin embargo el pH en el valor deseado.

El final de la reacción se indica por el hecho de que el pH ya no varía. El desarrollo de calor que se presente durante la reacción se pueden compensar, en caso dado,

por refrigeración.

5 En la reacción de dioles insaturados, con grado de alcoxilación mas elevado, se recomienda presentar el diol in saturado y gotear la solución del bisulfito en exceso, mánte niendo por lo demás las condiciones de reacción arriba indi- cadas.

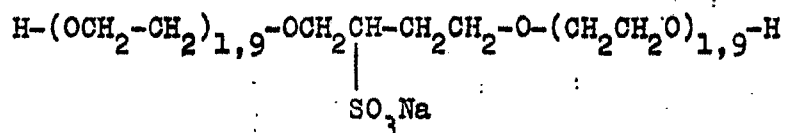
10 La separación de la cantidad principal de las sa- les inorgánicas se efectúa convenientemente mediante concen- tración de la solución por evaporación a aproximadamente la mitad de su volúmen y filtración de los cristales, en caso da do precipitados. De las restantes sales inorgánicas se pue- den separar los productos de reacción deseados por extrac- ción con acetona, mezclas de acetona-agua, hidrocarburos clo- rados, alcoholes y con mezclas de alcohol-agua. Los sulfona- tos se obtienen en hasta un 90 % de rendimiento de análisis puro.

20 Los sulfonatos con estructura de éter obtenidos se gún la presente invención son excelentemente adecuados como comonomeros para la obtención de poliéster áci damente modifi- cado y poliuretanos y también después de su reacción por ejemplo con ácido cloracético (ésteres) para la obtención de poliamidas áci damente modificadas. Además, los derivados mas altamente etoxilados y/ó propoxilados, en caso dado después de su reacción con isocianatos a diuretanos, son excelentes 25 agentes antiestáticos y sirven como aditivos en la fabrica- ción de láminas, películas e hilos de poliacrilonitrilo ó po- liamida con propiedades antiestáticas.

A continuación se explica la obtención de un copo- liéster para fibras de poliéster básicamente te xtiles:

30 En un recipiente de reacción, dotado de agitador

de paletas, tubo de introducción de gas; suplemento de desti-
lación, refrigerador, avance de vacío y recipiente de presen-
tación, se introducen 194,0 partes en peso de tereftalato de
dimetilo, 186,0 partes en peso de etilenglicol y 14,4 partes
en peso de dihidroxisulfonato de fórmula

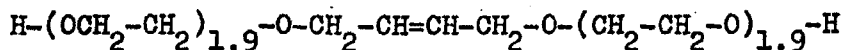


en mezcla con 0,5 partes en peso de acetato de zinc y 0,6
partes en peso de trióxido de antimonio. Conduciendo nitrógeno
por encima se calienta a 165° C. y se re-esterifica duran-
te 2 horas. Después se aumenta la temperatura en el plazo de
2 horas a 280° C. Después de interrumpir la alimentación de
nitrógeno se reduce, en el plazo de una hora, la presión lén-
tamente a 0,03 Torr. La velocidad de agitación se ha de redu-
cir entonces, debido al constante aumento de la viscosidad
de la fusión, desde 150 a unas 20 revoluciones por minuto.
Después de otras 3,5 horas se termina la policondensación.
La fusión homogénea, altamente viscosa, incolora se puede
elaborar a cuerpos conformados, especialmente hilos. Los hi-
los estirados se pueden teñir con un colorante básico en una
tonalidad azul oscura. El tejido es sólido al lavado.

El poliéster muestra un punto de plastificación de
250 - 263° C. y tiene una viscosidad relativa en solución de
 $\eta_{\text{rel.}} = 1,96$, medido en una solución de 1 g. de sustancia
en 100 cc. de m-cresol a 25° C.

EJEMPLO 1

1,4-dihidroxi-buten-2 etoxilado de fórmula:

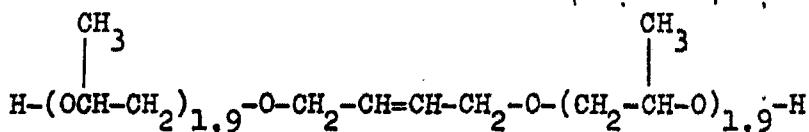


5 445 g. (5 moles) de 1,4-dihidroxi-buten-2 se hicieron reaccionar en un autoclave; después de agregar 4,5 g. de sodio como catalizador, a 90 - 110° C. con 880 g. (20 moles) de óxido etilénico. Se recomienda desarrollar la dosificación del óxido etilénico de manera que durante el tiempo de reacción se mantenga una presión interior de máximo 3 atmósferas. Hacia finales de la adición de óxido etilénico se siguió agitando hasta que disminuyó la sobrepresión.

10 La determinación del índice OH indicó un 13,29 % de OH, lo que corresponde a un peso molecular de 255 y un contenido total en óxido etilénico de $2n = 3,8$.

15 EJEMPLO 2

1,4-dihidroxi-buten-2 propoxilado de fórmula:



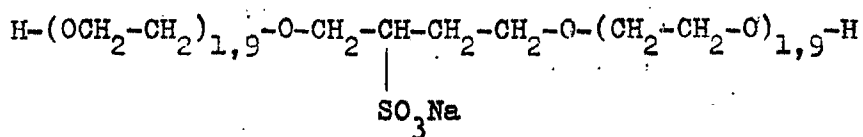
20 Análogo al ejemplo 1 se hicieron reaccionar 445 g. (5 moles) de 1,4-dihidroxi-buten-2 en presencia de 1 % de sodio como catalizador en el autoclave con 1.160 g. (20 moles) de óxido propilénico a 140 - 150° C. La determinación del índice OH señaló un 10,97 % de OH, lo que corresponde a un peso molecular de 310 y a un contenido total en óxido propilénico.

25

nico de $2n = 3,8$.

EJEMPLO 3

Butandiol-sulfonato etoxilado de fórmula:



5

510 g. (2 moles) de 1,4-dihidroxi-buteno-2 etoxilado (obtenido según el ejemplo 1) se disuelven en 1,5 l. de agua y se mezclan con 520 g. (2 moles) de solución al 40 % de bisulfito que con lejía sódica diluída se ha ajustado a un pH de 7,1. Soplando aire a través de una frita de vidrio se inicia la reacción deseada, lo que se indica por el aumento de la temperatura a 35 - 38° C. y una subida del pH.

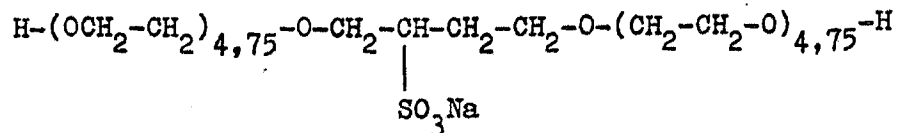
10

Mediante adición simultánea gota a gota, de H_2SO_4 se mantiene el pH en 7 - 7,1. El final de la reacción se logra cuando el pH se mantiene constante. La solución acuosa neutra se concentra hasta sequedad y el sulfonato se extrae con metanol. Rendimiento: 586 g. (81,5 % de la teoría).

15

EJEMPLO 4

Butandiol-sulfonato etoxilado de fórmula



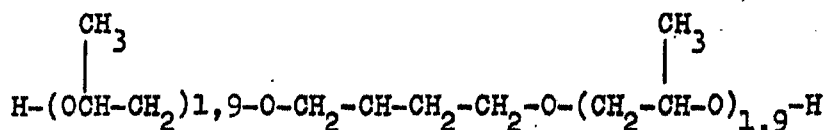
20

Análogo al ejemplo 3 se hicieron reaccionar 253 g.

5 (0,5 moles) de 1,4-dihidroxi-buteno-2 etoxilado (grado total de etoxilación $2n = 9,5$) y 130 g. (0,5 moles) de solución al 40 % de bisulfito en 1,5 litros de agua mediante soplado de aire a un pH constante de 7,0 - 7,1. Después de la sulfonación se pudo aislar el compuesto deseado mediante concentración por evaporación de la solución hasta sequedad y extracción con cloruro metilénico.
Rendimiento: 262 g. (86,1 % de la teoría).

EJEMPLO 5

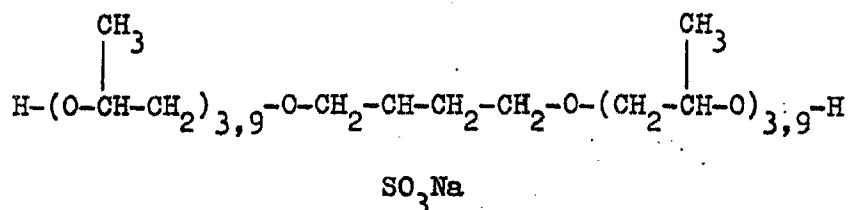
10 Butandiol-sulfonato propoxilado de fórmula:



15 620 g. (2 moles) de 1,4-dihidroxi-buteno-2 propoxilado (obtenido según el ejemplo 2) se disolvieron en 1,5 litros de agua. Después se gotearon, en presencia de aire finamente repartido en el medio de reacción 520 g. (2 moles) de solución al 40 % de bisulfito. El pH se mantuvo, mediante goteado de ácido sulfúrico diluido, constantemente en 7 - 7,1. Después de
20 concentrar la solución acuosa por evaporación hasta sequedad se extrajo el compuesto deseado con cloruro metilénico.
Rendimiento: 662 g. (80,1 % de la teoría).

EJEMPLO 6

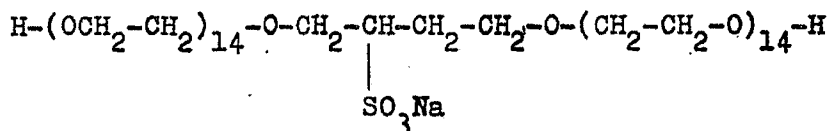
Butandiol-sulfonato propoxilado de fórmula:



5 Al igual como en el ejemplo 5 se efectuó la adición de bisulfito a 540 g. (1 mol) de 1,4-dihidroxi-buteno-2 propoxilado (grado de propoxilación total $2 N = 7,8$) en medio acuoso a un pH mantenido constante de 7,0 - 7,1 en presencia de aire finamente repartido. Terminada la sulfonación se aisló el sulfonato deseado mediante extracción con cloruro metilénico en un rendimiento del 85 % (548 g.).

EJEMPLO 7

Butandiol-sulfonato etoxilado de fórmula:



15 1.320 g. (1 mol) de 1,4-dihidroxi-buteno-2 etoxilado (grado de etoxilación total $2 n = 28$) se disolvieron en 3 litros de agua. Después se agregaron 260 g. (1 mol) de solución al 40% de bisulfito que con lejía sódica diluída se había ajustado a un pH de 7,1. Simultáneamente se inició la reacción deseada mediante soplado de aire a través de una frita de vidrio.

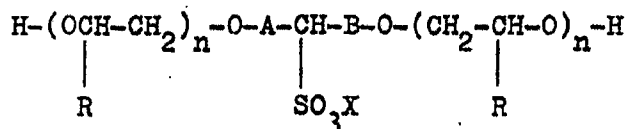
20 Mediante adición de H_2SO_4 diluído se mantuvo el pH en 7 - 7,1. El final de la reacción se apreció en que el pH ya no se variaba. Con H_2SO_4 diluído se acidificó a un pH de 2 y se siguió agitando durante 1 hora, para expulsar el SO_2

5 en exceso. Después de neutralizar con NaOH diluída se concen-
tró la solución acuosa por evaporación hasta sequedad y el
resíduo se extrajo con 10 litros de cloruro metilénico. El
compuesto deseado se obtuvo en un rendimiento del 86 % en
forma de análisis puro (1.225 g.).

N O T A

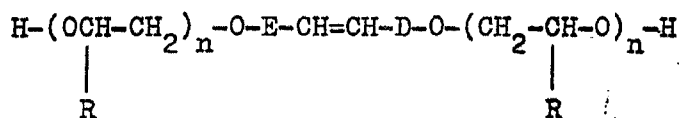
10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas,
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no
alteren su principio fundamental. También debe hacerse cons-
15 tar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente,
presentada en Alemania, con fecha 7 de Marzo de 1.974, bajo
el número P 24 10 862.1, acogiéndose por lo tanto a los bene-
ficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
siendo lo que constituye la esencia del referido invento y
por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en
España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DIHIDROXI-
SULFONATOS CONTENIENDO ESTRUCTURAS ETER; caracterizándose
20 por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de dihidroxi-
sulfonatos conteniendo estructuras éter de fórmula general:

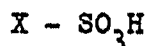


donde A y B, que pueden ser iguales ó diferentes, significan
restos alquileo de cadena recta ó ramificada con 1 a 6 áto-

mos de carbono, donde el número total de los átomos de carbono en A y B no sobrepasa el número 7, como mínimo ascienden sin embargo a 3, R significa hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₄ ó fenilo, X significa NH₄ ó un metal alcalino y n representa un número de 1 - 30, caracterizado porque dihidroxialquenos se (poli)-alcoxilan y estos derivados de fórmula general:



donde E y D, que pueden ser iguales ó diferentes, significan restos alquilenos de cadena recta ó ramificada con 1 - 5 átomos de carbono, donde el número total de átomos de carbono en E y D no sobrepasa el número 6, y R significa hidrógeno, un resto alquilo C₁-C₄ ó fenilo, n representa un número entero de 1 - 30, se hacen reaccionar con bisulfitos de fórmula:



donde X significa NH₄ ó un metal alcalino, en medio acuoso, a temperaturas de hasta 100° C. y en un margen de pH entre 3 y 9, en presencia de oxígeno de efecto catalítico, siendo la proporción entre bisulfito y diol de 1 : 1 a 5 : 1.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un diol insaturado de la fórmula arriba indicada en la que los restos E y D son grupos metileno.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la proporción molar entre bisulfito

y diol es de 1,1 : 1 a 2 : 1.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque como oxígeno catalíticamente activo se emplea oxígeno puro, oxígeno del aire ó el oxígeno de compuestos cededores de oxígeno.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 a 6, caracterizado porque el pH de la solución de reacción se mantiene entre 5 y 8, manteniéndose durante toda la reacción el pH dentro de este margen mediante ácido diluído ó mediante introducción de dióxido de azufre.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la temperatura de reacción se mantiene entre -10 y 70º C.

7ª.- Procedimiento para la obtención de dihidroxisulfonatos conteniendo estructuras éter, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

- 6 MAR 1975
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.
L. BOHMEZ ACERB Y C^{DA}DEP
Firmado: L. Guefa Fernández

