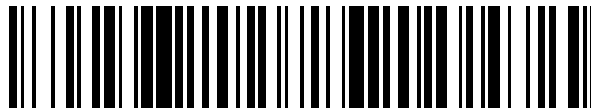


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 062**

51 Int. Cl.:

**C07C 69/52** (2006.01)

**C07C 309/00** (2006.01)

**C07C 303/44** (2006.01)

**C07C 67/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.05.2005 PCT/US2005/014703**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2006 WO06022904**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2005 E 05742900 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 1773752**

54 Título: **Eliminación de ésteres alcanosulfonatos de alquilo de ácidos alcanosulfónicos y otros medios orgánicos**

30 Prioridad:

**05.08.2004 US 912274**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**31.10.2017**

73 Titular/es:

**ARKEMA, INC. (100.0%)  
900 First Avenue, Bldg. 4-2  
King of Prussia, PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**SMITH, GARY, S.;  
CORDOVA, ROBERT;  
CHEN, JOHNSON, C., H. y  
CHEN, MABEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 640 062 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

Eliminación de ésteres alcanosulfonatos de alquilo de ácidos alcanosulfónicos y otros medios orgánicos

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a ácidos alcanosulfónicos. Más particularmente, se refiere a métodos para eliminar ésteres alquílicos de estos ácidos de composiciones que los contienen, purificando así las composiciones.

**Antecedentes de la invención**

10 Los ácidos alcanosulfónicos, en particular el ácido metanosulfónico (MSA), se preparan típicamente por reacción de un tiol o un disulfuro con un oxidante acuoso fuerte. Un oxidante común para esta química es el cloro en forma acuosa, incluyendo los oxidantes alternativos ácido nítrico y peróxido de hidrógeno/haluro de hidrógeno. Los productos tipo ácidos alcanosulfónicos de estas reacciones de oxidación están típicamente en forma acuosa. Los productos comerciales purificados se venden a continuación como ácidos en form acuosa o ácidos anhidros, obteniéndose típicamente estos últimos por destilación del agua del ácido sulfónico.

15 Los procedimientos para la destilación de agua a partir de ácido metanosulfónico acuoso para producir ácidos sulfónicos anhidros, en particular ácido metanosulfónico anhidro, requieren altas temperaturas (120-190°C) y presiones reducidas (5-66 mbar) para efectuar la separación del agua y obtener un producto anhidro. A estas temperaturas elevadas, se sabe que los ácidos alcanosulfónicos anhidros o casi anhidros se descomponen para formar ésteres alcanosulfonatos de alquilo, presumiblemente a través de la formación del anhídrido de sulfonilo y posterior descomposición al éster alcanosulfonato de alquilo y SO<sub>2</sub>. En el caso del ácido metanosulfónico, se sabe que el metanosulfonato de metilo formado de manera adventicia posee propiedades tóxicas o mutágenas, y por lo tanto su presencia es indeseable. También se ha demostrado que otros ésteres alquílicos del ácido metanosulfónico exhiben una alta toxicidad y propiedades mutágenas.

20 Los ácidos alcanosulfónicos se usan comúnmente como catalizadores para la esterificación de ácidos más débiles con alcoholes y en la preparación de éteres a partir de alcoholes. Estas reacciones se conducen normalmente hasta completarse por separación del agua de condensación usando destilación o separación de fases líquido/líquido. En estas reacciones, puede producirse esterificación del catalizador tipo ácido sulfónico y, de este modo, consumir parte del ácido sulfónico, que de otro modo podría reciclarse para su posterior utilización como catalizador. Así, en tales sistemas, así como en la fabricación de ácidos alcanosulfónicos, sería deseable proporcionar formas de convertir dichos ésteres de sulfonato de nuevo en los ácidos, o permitir su fácil eliminación. El documento US 4.895.977 describe la eliminación de impurezas orgánicas oxidables, que incluyen alquiltiosulfonatos, de ácidos alcanosulfónicos por tratamiento con un gas que contiene ozono. El documento EP0505692A describe un proceso de preparación de ácidos alcanosulfónicos purificados a partir de ácidos alcanosulfónicos acuosos en bruto que contienen impurezas oxidables, donde el material bruto se trata con una cantidad suficiente de cloro para convertir las impurezas oxidables en cloruro de alcanosulfonilo y luego dicho cloruro de alcanosulfonilo se hidroliza a ácido alcanosulfónico por calentamiento.

**Sumario de la invención**

35 La invención proporciona un método para eliminar alcanosulfonatos de alquilo RSO<sub>2</sub>OR' de una composición que contiene RSO<sub>2</sub>OR' y RSO<sub>3</sub>H. El método incluye poner en contacto la composición con un reactivo seleccionado de HSO<sub>3</sub>M<sub>n</sub>; M<sub>2n</sub>SO<sub>3</sub>; HX; HNO<sub>3</sub>, óxido nítrico, tetróxido de dinitrógeno, o una de sus mezclas; peróxido de hidrógeno; un halógeno en forma acuosa; ozono; H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; (R''R'''R''''NH)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>; R''R'''R''''N•SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O; H<sub>2</sub>O, y un componente seleccionado de R''O-SO-OR''' o R''OSO<sub>2</sub>H; R''SO<sub>2</sub>NR''''•SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O; H<sub>2</sub>O, y un complejo de SO<sub>2</sub> derivado de una carboxamida de fórmula R''CO<sub>2</sub>NR''''R''''', una sulfona de fórmula R''SO<sub>2</sub>R''''', o un sulfóxido de fórmula R''SOR''''; R''-ZOH; R''-ZOM<sub>n</sub>; (HO)<sub>3</sub>PO; (HO)<sub>2</sub>PO(OR')<sub>2</sub>; HOPO(OR')<sub>2</sub>; HO<sub>3</sub>S-R''-ZOH; M<sub>n</sub>O<sub>3</sub>S-R''-ZOH; y M<sub>n</sub>O<sub>3</sub>S-R''(ZOM<sub>n</sub>)-ZOH para convertir el resto R' o el resto OR' del RSO<sub>2</sub>OR' en uno o más productos seleccionados del grupo que consiste en R'X, R'SO<sub>3</sub>H, R'SO<sub>3</sub>M<sub>n</sub>, R'SO<sub>3</sub>R''R''''R''''NH<sup>+</sup>, R'SO<sub>3</sub>R'', R''-ZOR', (HO)<sub>2</sub>PO(OR'), HOPO(OR')<sub>2</sub>, (R'O)<sub>3</sub>PO, (M<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>PO(OR'), M<sub>n</sub>OPO(OR')<sub>2</sub>, HO<sub>3</sub>S-R''-ZOR', M<sub>n</sub>O<sub>3</sub>S-R''-ZOR', M<sub>n</sub>O<sub>3</sub>S-R''(ZOM<sub>n</sub>)-ZOR', especies de carbono oxidadas seleccionadas de CO, CO<sub>2</sub>, alcoholes, aldehídos, cetonas, y ácidos carboxílicos, y agua, convirtiendo de este modo el RSO<sub>2</sub>OR' en RSO<sub>3</sub>H. R y R' son cada uno independientemente un grupo alquilo, aralquilo o alquenilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o cualquiera de estos que incorpore un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halógenos y grupos funcionales que comprenden oxígeno, azufre, silicio, estaño, fósforo o nitrógeno. R'', R''' y R'''' son independientemente un grupo polimérico o un grupo alquilo, arilo, aralquilo o alquenilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o cualquiera de estos que incorpore un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halógenos y grupos funcionales que comprenden oxígeno, azufre, silicio, estaño, fósforo o nitrógeno. M es un metal seleccionado del grupo que consiste en metales del Grupo I, metales del Grupo II, metales de transición, Al, Sn, Sb, Pb y Bi, siempre que M sea un metal del Grupo I o del Grupo II cuando el producto sea (M<sub>n</sub>O)<sub>2</sub>PO(OR'), M<sub>n</sub>OPO(OR')<sub>2</sub> o M<sub>n</sub>O<sub>3</sub>S-R''(ZOM<sub>n</sub>)-ZOR', y n es igual al recíproco del estado de oxidación del metal. Z es CO, P(O)OH, P(O)OR' o S(O), y X es halógeno.

**Descripción detallada de la invención**

La invención proporciona métodos para la conversión de ésteres alquilsulfonatos de alquilo de la fórmula RSO<sub>3</sub>R' en

5 los correspondientes ácidos de fórmula  $\text{RSO}_3\text{H}$ . Los ésteres de sulfonato están presentes en un medio orgánico, el cual puede contener cantidades significativas de agua o que puede ser anhídrido o sustancialmente anhídrido. Tal como se usa en la presente memoria, a menos que se especifique lo contrario, "sustancialmente anhídrido" significa que contiene como máximo 5% en peso de agua, y medio "anhídrido" que contiene como máximo 1% en peso de agua. En algunas realizaciones, el medio orgánico puede ser el ácido  $\text{RSO}_3\text{H}$ , o una mezcla del ácido con agua, en el cual  $\text{RSO}_3\text{R}'$  está presente como una impureza. En este caso, la eliminación del  $\text{RSO}_3\text{R}'$  puede considerarse una purificación de  $\text{RSO}_3\text{H}$ .

10 Los ésteres alcanosulfonatos de alquilo adecuados para la conversión en los ácidos correspondientes incluyen compuestos tipo  $\text{RSO}_3\text{R}'$  en donde R y R' representan independientemente grupos alquilo, arilalquilo o alqueno de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ , opcionalmente sustituidos con halógeno (F, Cl, Br, I), oxígeno, azufre, silicio, estaño, fósforo o nitrógeno. Típicamente, los grupos funcionales, si están presentes, son grupos halógeno, éter, éster, sulfuro, carboxamida o sulfonamida.

Los ésteres alcanosulfonatos de alquilo pueden eliminarse sustancial o completamente del medio orgánico por cualquiera de varios métodos, que incluyen:

15 (a) Tratamiento de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa que contienen ésteres alcanosulfonatos con un haluro de hidrógeno anhídrido o en forma acuosa.

(b) Tratamiento de ácidos alcanosulfónicos anhídridos o sustancialmente anhídridos que contienen alcanosulfonatos de alquilo con haluros de hidrógeno anhídridos o sustancialmente anhídridos.

20 (c) Tratamiento de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa que contienen alcanosulfonatos de alquilo con oxidantes fuertes tales como ácido nítrico, óxido nítrico/tetróxido de nitrógeno, peróxido de hidrógeno, halógeno en forma acuosa u ozono.

(d) Tratamiento de ácidos alcanosulfónicos anhídridos o sustancialmente anhídridos que contienen alcanosulfonatos de alquilo con oxidantes fuertes tales como ácido nítrico en forma acuosa al 70-90%, óxido nítrico anhídrido/tetróxido de dinitrógeno, peróxidos orgánicos, peróxido de hidrógeno u ozono.

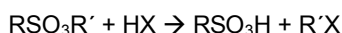
25 (e) Tratamiento de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa que contienen ésteres alcanosulfonatos de alquilo con formas reactivas de  $\text{SO}_2$ .

(f) Tratamiento de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa que contienen ésteres alcanosulfonatos de alquilo con ácidos más débiles, o sales de los mismos.

30 (g) Tratamiento de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa que contienen ésteres alcanosulfonatos de alquilo con materiales que poseen tanto funcionalidad de ácido sulfónico como de ácido débil, o sales de los mismos.

35 Las composiciones que contienen cualquier cantidad de alcanosulfonato de alquilo pueden tratarse mediante los métodos de esta invención, dando lugar a valores muy bajos de dichos materiales después del tratamiento. Típicamente, la concentración del alcanosulfonato de alquilo antes del tratamiento estará entre aproximadamente 1% y 5 ppm en peso de la composición, más típicamente entre aproximadamente 500 y 5 ppm. Después del tratamiento, las composiciones típicamente contienen menos que 1 ppm de estos compuestos. Cada uno de los métodos citados anteriormente se discutirá ahora en detalle.

40 (a) El tratamiento de composiciones que contienen ésteres alcanosulfonatos con un haluro de hidrógeno anhídrido o en forma acuosa es un método para eliminar los ésteres. Un ejemplo útil es la eliminación de estos materiales de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa. Las condiciones típicas para tratar un ácido alcanosulfónico que contiene un éster alcanosulfonato  $\text{RSO}_3\text{R}'$  como impureza incluyen poner en contacto la mezcla con haluros de hidrógeno anhídridos o en forma acuosa a temperaturas de  $50^\circ\text{C}$  durante un mínimo de ocho horas o durante dos o más horas a una temperatura de  $70^\circ\text{C}$ , en condiciones en las que hay una agitación suficiente para permitir el contacto íntimo del haluro de hidrógeno y del éster sulfonato disuelto. La química de la reacción puede ilustrarse como sigue:



45 en la que X representa F, Cl, Br, o I, y R y R' son como previamente se definieron en la presente memoria.

En la medida en que la velocidad de reacción del éster de sulfonato es dependiente de la temperatura, y dados los tiempos y temperaturas de tratamiento preferidos citados anteriormente, los expertos en la técnica pueden deducir fácilmente tiempos de calentamiento, temperaturas y condiciones de mezcla alternativas, con el fin de conseguir suficiente conversión del éster de sulfonato al ácido.

50 Un ejemplo de realización del método es la eliminación de impurezas de metanosulfonato de metilo o etilo en ácido metanosulfónico con cloruro de hidrógeno o ácido clorhídrico, proporcionando cloruros de metilo o etilo como los productos de reacción. Estos productos de cloruro de alquilo son gases a las temperaturas de reacción más convenientes y por lo tanto se separan fácilmente del ácido metanosulfónico, proporcionando de este modo un ácido

sulfónico que está sustancialmente libre de las impurezas de metanosulfonato de metilo o etilo.

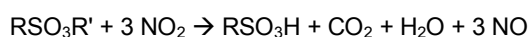
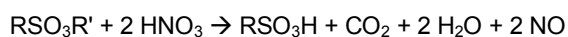
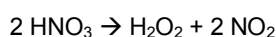
El tratamiento se lleva a cabo típicamente a una temperatura menor que el punto de ebullición del azeótropo agua-HCl, cuya temperatura es de aproximadamente 108°C a presión atmosférica. Por encima de la temperatura del azeótropo, el HCl tiende a ser separado de la mezcla de reacción por ebullición, y es generalmente deseable evitar esta situación para evitar pérdidas de HCl. Sin embargo, temperaturas más altas pueden ser adecuadas si se utilizan presiones mayores que la atmosférica, aumentando de este modo el punto de ebullición.

El modo de adición del haluro de hidrógeno puede incluir, pero no se limita a, la simple agitación del ácido alcanosulfónico que contiene las impurezas de éster sulfonato con haluro de hidrógeno en forma acuosa, burbujeando gas haluro de hidrógeno anhidro a través del ácido alcanosulfónico o saturando el ácido alcanosulfónico con el haluro de hidrógeno a presiones mayores que 1 atmósfera. Aunque la carga molar de haluro de hidrógeno puede variar en un intervalo considerable, la cantidad más económica es típicamente de 1 a 10 equivalentes molares con relación a la cantidad de impureza de éster sulfonato en el ácido alcanosulfónico, preferiblemente 1-3 veces. Los expertos en la técnica pueden fácilmente imaginar varios métodos para eliminar los productos orgánicos volátiles de la reacción, proporcionando de este modo el ácido sulfónico en una forma que está sustancialmente libre de la impureza tipo éster de sulfonato. Estos incluyen, pero no se limitan a, calentar la mezcla de reacción a presión reducida, o poner en contacto con aire, nitrógeno u otros gases el ácido alcanosulfónico tratado para arrastrar el haluro de alquilo a la fase gaseosa.

(b) Las composiciones anhidras o sustancialmente anhidras que contienen ésteres alcanosulfonatos pueden tratarse con haluros de hidrógeno, anhidros o sustancialmente anhidros, para eliminar los ésteres. Un ejemplo útil es la eliminación de estos materiales de ácidos alcanosulfónicos anhidros o sustancialmente anhidros. En general, los procedimientos, condiciones y explicaciones dadas en el método (a) anterior son aplicables al tratamiento de composiciones anhidras. Una realización especialmente útil implica la reacción de impurezas de metanosulfonato de metilo o etilo en ácido metanosulfónico anhidro o sustancialmente anhidro con cloruro de hidrógeno, proporcionando cloruros de metilo o etilo como productos de reacción gaseosos que se separan fácilmente del ácido metanosulfónico. Estos productos tipo cloruro de alquilo son gases a la temperatura de reacción y por lo tanto se separan fácilmente, proporcionando así un ácido metanosulfónico que está sustancialmente libre de las impurezas de metanosulfonato de metilo o etilo.

La temperatura para este tratamiento es típicamente mayor de 50°C, más típicamente mayor de 70°C y usualmente menor que 170°C. En la medida que la cantidad de agua presente es mínima, la pérdida del haluro de hidrógeno vía destilación azeotrópica se minimiza, permitiendo así el uso de temperaturas más altas que cuando están presentes cantidades significativas de agua. Sin embargo, a temperaturas que exceden significativamente este intervalo, comienzan típicamente a formarse los ésteres alcanosulfonato de alquilo (por ej., metanosulfonato de metilo) mediante procesos de descomposición térmica. Debe observarse que la eliminación de ésteres alcanosulfonatos de alquilo de ácidos alcanosulfónicos usando HCl u otros haluros de hidrógeno ofrece ciertas ventajas sobre los intentos de eliminarlos por hidrólisis del éster. En la primera reacción, el producto cloruro/haluro de alquilo es de bajo punto de ebullición y razonablemente inerte a los medios ácidos así como a los agentes oxidantes fuertes tales como O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> o los diversos óxidos de nitrógeno que pudieran estar presentes en el ácido como impurezas. En contraste, la hidrólisis da lugar a la formación de alcoholes y/o éteres (por ej., metanol y éter dimetilico), siendo ambos mucho más reactivos con los agentes oxidantes fuertes y por lo tanto pueden convertirse en impurezas más difíciles de eliminar.

c) También se pueden usar oxidantes fuertes tales como ácido nítrico, óxido nítrico/tetróxido de nitrógeno, peróxido de hidrógeno, halógeno acuoso y ozono para eliminar alcanosulfonatos de alquilo de composiciones acuosas. Un ejemplo útil es la eliminación de estos materiales de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa. Usando métodos similares a los de (a) y (b), el ácido alcanosulfónico que contiene impurezas de éster de sulfonato se trata con un agente oxidante fuerte, de manera que el éster sulfonato se convierte en el ácido sulfónico correspondiente y en especies de carbono oxidado tales como CO, CO<sub>2</sub>, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos u otras especies que contienen oxígeno derivadas del resto R'. Un tratamiento especialmente útil implica la reacción de las impurezas tipo alcanosulfonato de alquilo en ácido alcanosulfónico en forma acuosa, en particular ésteres de metilo, etilo y propilo en ácidos metano-, etano- o propanosulfónicos en forma acuosa, con ácido nítrico o mezclas de óxido nítrico/tetróxido de dinitrógeno, proporcionando ácido alcanosulfónico, especies de carbono oxidado, NO y N<sub>2</sub>O, junto con cantidades más pequeñas de nitroalcano R'NO<sub>2</sub>. Sin desear ligarse a ninguna teoría o explicación en particular, se cree que la química de reacción puede ilustrarse al menos aproximadamente como sigue:



Las ecuaciones anteriores se equilibran en el caso ejemplar en el que R' = metilo, pero se entenderá que se pueden escribir ecuaciones análogas para cualquier R'. La temperatura para tal tratamiento es típicamente mayor que 0°C y

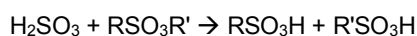
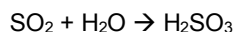
menor que 220°C, preferiblemente mayor que 120°C y menor que 210°C. El modo de adición del oxidante nitrogenado puede incluir, pero no está limitado a, la simple agitación del ácido alcanosulfónico que contiene las impurezas de éster sulfonato con ácido nítrico concentrado en forma acuosa, o burbujear gas óxido nítrico anhidro/dióxido de nitrógeno a través del ácido alcanosulfónico. La carga molar del oxidante es típicamente de 2 a 10 equivalentes molares con respecto a la cantidad de impureza de éster sulfonato en el ácido alcanosulfónico, preferiblemente 2-6 veces. Los expertos en la técnica pueden imaginar fácilmente varios métodos para eliminar los productos orgánicos e inorgánicos volátiles de la reacción, proporcionando de este modo el ácido sulfónico en una forma que está sustancialmente libre de la impureza tipo éster de sulfonato. Éstos incluyen, pero no se limitan a, calentamiento a presión reducida, o poner en contacto con aire, nitrógeno u otros gases el ácido alcanosulfónico tratado.

De acuerdo con la invención, también pueden usarse otros oxidantes fuertes tales como peróxido de hidrógeno, ozono o halógenos en forma acuosa en lugar de, o además de, los oxidantes nitrogenados tales como los descritos anteriormente.

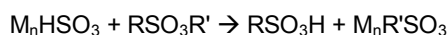
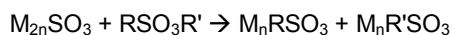
(d) Las composiciones anhidras o sustancialmente anhidras que contienen alcanosulfonatos de alquilo también pueden tratarse con oxidantes fuertes tales como ácido nítrico en forma acuosa al 70-90%, óxido nítrico anhidro/tetróxido de dinitrógeno, peróxidos orgánicos, peróxido de hidrógeno y ozono para eliminar los alcanosulfonatos. Un ejemplo útil es la eliminación de estos materiales de ácidos alcanosulfónicos anhidros o sustancialmente anhidros. En general, los procedimientos, condiciones y explicaciones dadas bajo el método (c) anterior son aplicables al tratamiento de composiciones anhidras. Un tratamiento especialmente útil implica la reacción de impurezas de alcanosulfonato de alquilo en un ácido alcanosulfónico anhidro o sustancialmente anhidro, particularmente ésteres de metilo, etilo y propilo en ácidos metano-, etano- o propanosulfónicos, con ácido nítrico o mezclas de óxido nítrico/tetróxido de dinitrógeno, proporcionando el ácido alcanosulfónico, especies de carbono oxidado, NO y N<sub>2</sub>O, junto con cantidades más pequeñas de nitroalcano R'NO<sub>2</sub>. Las químicas de reacción son como se describieron en el método (c) anterior. Puesto que la cantidad de oxidante nitrogenado sería pequeña con respecto a la cantidad de material que se está tratando, se considera que el ácido nítrico al 70-90% es sustancialmente anhidro para los propósitos de esta invención. Como se ha indicado anteriormente en el método (c), de acuerdo con la presente invención también puede ser adecuado el uso de otros oxidantes fuertes tales como peróxido de hidrógeno u ozono.

(e) El tratamiento de mezclas acuosas que contienen ésteres alcanosulfonatos de alquilo puede realizarse también con formas reactivas de SO<sub>2</sub>, dando como resultado la eliminación de los ésteres alcanosulfonatos. Un ejemplo útil es la eliminación de estos materiales de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa. De acuerdo con esta realización de la invención, la porción R' (es decir, la parte derivada del alcohol) del alcanosulfonato de alquilo se convierte en un ácido alcanosulfónico o sal del mismo. Las formas reactivas de SO<sub>2</sub> pueden incluir (i) SO<sub>2</sub> gaseoso, (ii) ácido sulfuroso en forma acuosa, (iii) sales metálicas de ácido sulfuroso (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), (iv) sales de amina de H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, (v) sulfitos de alquilo o (vi- ix) complejos de SO<sub>2</sub> con materiales muy polares tales como aminas, carboxamidas, sulfonamidas, sulfonas o sulfóxidos. Los expertos en la técnica también pueden imaginar fácilmente complejos de SO<sub>2</sub> con polímeros que contienen estas funcionalidades polares, que tienen una aplicabilidad similar, y también pueden utilizarse. Las químicas netas de realizaciones ejemplo se resumen a continuación:

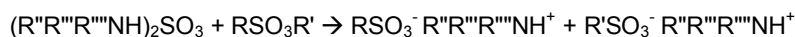
Reacción con SO<sub>2</sub> gaseoso en medio acuoso, por ej., ácido sulfuroso acuoso:



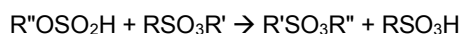
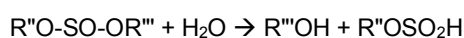
Reacción con una sal metálica de ácido sulfuroso:



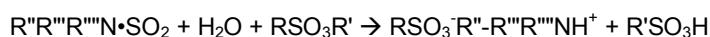
Reacción con un sulfito de amina:



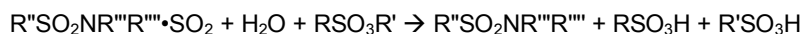
Reacción con un éster sulfito de alquilo:



Reacción con un complejo amina-SO<sub>2</sub>:



Reacción con un complejo sulfonamida-SO<sub>2</sub>:

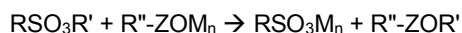
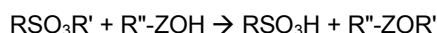


En las ecuaciones anteriores, R y R' son como se han definido anteriormente en la presente memoria. R'', R''' y R'''' representan independientemente grupos poliméricos, hidrógeno, un grupo alquilo, aralquilo o alquenilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o cualquiera de estos que incorpore un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halógenos y grupos funcionales que comprenden oxígeno, azufre, silicio, estaño, fósforo o nitrógeno. Si R'' o R''' son alquilo, arilo, arilalquilo o alquenilo, son típicamente grupos de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, opcionalmente sustituidos como se ha indicado. M representa un metal del Grupo I, un metal del Grupo II, un metal de transición, Al, Sn, Sb, Pb, o Bi, donde n es el recíproco del estado de oxidación del metal. Típicamente, se utilizará un metal del Grupo I y/o del Grupo II.

En la medida en que es ventajoso separar fácilmente el agente de tratamiento agotado del ácido alcanosulfónico purificado, en una realización el agente de tratamiento está en la forma de un polímero orgánico insoluble, opcionalmente sobre un material soporte inorgánico, con funcionalidad incorporada adecuada para enlazar SO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, o sales del último. En esta realización, las funcionalidades netas del polímero y/o del soporte inorgánico incluyen sulfito unido iónicamente (por ejemplo, como los sulfitos iónicos derivados de ácido sulfuroso en forma acuosa o hidrógeno-sulfitos metálicos con polímeros que contienen grupos amina, por ej., polietileniminas, poliéteraminas, o poli(acrilatos de aminoalquilo), o especies ligadas covalentemente o físicamente absorbidas que tienen funcionalidades de éster de sulfito, SO<sub>2</sub>-amina, SO<sub>2</sub>-sulfóxido, SO<sub>2</sub>-sulfona o SO<sub>2</sub>-sulfonamida. Los materiales adecuados también pueden incluir aductos de SO<sub>2</sub> derivados de homo o copolímeros aromáticos, alifáticos o heterocíclicos que contienen la funcionalidad sulfonamida, sulfóxido o sulfona. Ejemplos no limitantes de ésteres de sulfito adecuados incluyen los derivados de polioles poliméricos, por ej., poli(alcohol vinílico).

La temperatura para estos tratamientos no es crítica, pero es típicamente mayor que -20°C, más típicamente mayor que 50°C y menor que 170°C. Por supuesto, los tiempos y temperaturas adecuados pueden variar de acuerdo con los reactivos particulares implicados, y la experimentación rutinaria es suficiente para determinar condiciones óptimas para cualquier caso particular. La carga molar de la forma reactiva de SO<sub>2</sub> es típicamente de 2 a 10 equivalentes molares con respecto a la cantidad de impureza de éster de sulfonato en el ácido alcanosulfónico, más típicamente de 2 a 6 veces. La adición de la forma reactiva de SO<sub>2</sub> puede llevarse a cabo de varias formas para permitir el contacto íntimo entre la impureza de éster de sulfonato en el ácido alcanosulfónico y la forma reactiva de SO<sub>2</sub>. Estos incluyen, pero no se limitan a, burbujear dióxido de azufre anhidro gas a través del ácido alcanosulfónico en forma acuosa, o agitar el ácido alcanosulfónico con ácido sulfuroso, un sulfito de dialquilo, un complejo amina-SO<sub>2</sub>, un complejo sulfóxido-SO<sub>2</sub>, un complejo sulfona-SO<sub>2</sub>, un complejo sulfonamida-SO<sub>2</sub>, o una especie polimérica o inorgánica que contenga las formas reactivas descritas anteriormente de SO<sub>2</sub>. Otra alternativa es pasar el ácido alcanosulfónico en forma acuosa a través de un lecho fijo que contiene un material polimérico portador de SO<sub>2</sub>, opcionalmente sobre un soporte inorgánico.

(f) Las mezclas que contienen ésteres de alcanosulfonatos de alquilo pueden tratarse con ácidos débiles, o sales de los mismos, que sean separables de los componentes de tales mezclas. Un ejemplo útil es la eliminación de estos materiales de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa. Los ácidos débiles adecuados incluyen ácido fosfórico y ácidos que contienen funcionalidad de ácido carboxílico, fosfónico o sulfínico, o sales de los mismos, realizándose el tratamiento de tal manera que las impurezas de éster de sulfonato en el ácido alcanosulfónico entran en contacto íntimo con las especies de ácido débil/sal. Las químicas de cuatro realizaciones de este aspecto de la invención, que todas ellas implican una reacción entre un éster sulfonato y un ácido débil o su sal, se pueden sumarizar como sigue:



En las ecuaciones anteriores, Z representa -C(O)-, -P(O)OH-, -P(O)OR''- o -S(O)- y R, R', R'', M y n son como se ha definido anteriormente en la presente memoria.

Los agentes de tratamiento tipo ácido débil adecuados incluyen ácido fosfórico, ácido oxálico y cualquiera de (i) ácidos carboxílicos, fosfónicos o sulfínicos alifáticos o aromáticos, (ii) estas especies carboxílicas, fosfónicas o sulfínicas físicamente o químicamente unidas a un soporte inorgánico insoluble, o (iii) resinas poliméricas que contienen funcionalidades ácido/sal tipo carboxílico, fosfónico o ácido sulfínico, también opcionalmente sobre un soporte inorgánico. Ejemplos de ácidos débiles adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fosfórico, ácido oxálico, ácidos carboxílicos heterocíclicos, aromáticos o alifáticos de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, ácido bencenofosfónico, ácidos carboxílicos poliméricos tales como poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), copolímero de estireno-ácido maleico, copolímero de etileno-ácido maleico y análogos fluorados o clorados de estas especies.

En la medida en que es ventajoso separar fácilmente el agente de tratamiento agotado del ácido alcanosulfónico purificado, una realización especialmente útil emplea un agente de tratamiento en una forma que está físicamente o químicamente unida a un soporte inorgánico insoluble, o en forma de un polímero orgánico insoluble que contenga

la funcionalidad adecuada. En otras realizaciones, se elige un ácido carboxílico que es capaz de formar un éster de bajo punto de ebullición que se puede separar fácilmente del ácido alcanosulfónico por destilación, evaporación o sublimación. En algunas realizaciones, puede usarse la extracción líquido/líquido para separar el éster resultante del ácido débil, y opcionalmente separar las cantidades residuales del propio ácido débil.

- 5 La temperatura para la reacción entre el alcanosulfonato de alquilo y el ácido débil (o sal metálica del mismo) no es crítica, sino que es típicamente mayor que  $-20^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente mayor que  $20^{\circ}\text{C}$  y menor que  $170^{\circ}\text{C}$ . Por supuesto, los tiempos y temperaturas adecuados pueden variar de acuerdo con los reactivos particulares implicados, y la experimentación rutinaria es suficiente para determinar condiciones óptimas para cualquier caso particular. La carga molar de la forma reactiva del agente de tratamiento tampoco es crítica, pero es típicamente de 1 a 100 equivalentes molares con relación a la cantidad de impureza de éster de sulfonato en el ácido alcanosulfónico, preferiblemente de 1-10 equivalentes. La adición del agente de tratamiento a la composición que contiene el ácido alcanosulfónico puede realizarse de varias maneras para permitir un contacto íntimo entre la impureza de éster sulfonato en el ácido alcanosulfónico y el agente de tratamiento. Éstas incluyen, pero no se limitan a, agitar el ácido alcanosulfónico en forma acuosa con el agente de tratamiento o pasar el ácido alcanosulfónico que contiene la impureza de sulfonato a través de un lecho fijo que contiene el agente de tratamiento. En este último caso, es típica y especialmente útil el uso de un agente de tratamiento polimérico, o uno con el agente de tratamiento sobre un soporte inorgánico insoluble.

- 10 (g) Se pueden usar tratamientos de composiciones acuosas que contienen ésteres alcanosulfonatos de alquilo con materiales que poseen tanto la funcionalidad de ácido sulfónico como la de ácido débil o sales de los mismos, en donde los materiales son separables del ácido alcanosulfónico. Un ejemplo es la eliminación de tales ésteres de un ácido alcanosulfónico en forma acuosa. En general, los procedimientos y condiciones dadas bajo el método (f) anterior son aplicables al tratamiento de composiciones acuosas con materiales que poseen tanto la funcionalidad de ácido sulfónico como la de ácido débil

- 20 El ácido alcanosulfónico en forma acuosa que contiene la impureza tipo éster alcanosulfonato de alquilo se puede tratar con una especie sulfonada que contenga la funcionalidad de ácido carboxílico, fosfónico o sulfínico, o una sal metálica de los mismos, de tal manera que las impurezas tipo ésteres de sulfonato en el ácido alcanosulfónico entran en contacto íntimo con las especies sulfonadas de ácido débil/sal.

25 Las químicas de tres realizaciones diferentes de la invención que implican la reacción entre un éster sulfonato y un ácido débil sulfonado o su sal pueden resumirse como sigue:

- 30 
$$\text{RSO}_3\text{R}' + \text{HO}_3\text{S-R}''\text{-ZOH} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H} + \text{HO}_3\text{S-R}''\text{-ZOR}'$$

$$\text{RSO}_3\text{R}' + \text{M}_n\text{O}_3\text{S-R}''\text{-ZOH} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H} + \text{M}_n\text{O}_3\text{S-R}''\text{-ZOR}'$$

$$\text{RSO}_3\text{R}' + \text{M}_n\text{O}_3\text{S-R}''(\text{ZOM}_n)\text{-ZOH} \rightarrow \text{RSO}_3\text{H} + \text{M}_n\text{O}_3\text{S-R}''(\text{ZOM}_n)\text{-ZOR}'$$

En las ecuaciones anteriores, Z representa  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{P}(\text{O})\text{OH}-$ ,  $-\text{P}(\text{O})\text{OR}'-$ , o  $-\text{S}(\text{O})-$ ; y R, R', R'', M y n son como se han definido anteriormente en la presente memoria.

- 35 Los ácidos débiles sulfonados adecuados para uso como agentes de tratamiento incluyen ácidos carboxílicos o fosfónicos alifáticos o aromáticos con sustituyentes ácido sulfónico o sulfonilo, y resinas poliméricas que contienen estas funcionalidades, opcionalmente sobre un soporte inorgánico. Ejemplos de estos ácidos débiles sulfonados incluyen, pero no se limitan a, ácido sulfoacético, ácido 2- o 3-sulfopropiónico, ácidos grasos sulfonados, ácido sulfosuccínico, ácidos 2-, 3-, o 4-sulfobenzoicos, ácido sulfoftálico, ácido bencenosulfónico sulfonado, copolímero sulfonado de estireno-ácido maleico, y análogos fluorados o clorados de estos compuestos.

40 En la medida en que es ventajoso separar fácilmente el agente de tratamiento agotado de la mezcla de productos purificada, una realización especialmente útil es utilizar el agente de tratamiento en forma de un polímero orgánico insoluble que contenga la funcionalidad apropiada, o en forma de un agente de tratamiento colocado sobre un soporte inorgánico insoluble.

- 45 Una ventaja de usar algunas de las realizaciones enumeradas anteriormente en los métodos (f) y (g) es que el alcanosulfonato de alquilo se convierte en el ácido alcanosulfónico, proporcionando con ello un rendimiento mejorado del ácido. Otras realizaciones de (f) y (g), en virtud de formar una sal metálica que incorpora el resto R', pueden proporcionar maneras convenientes de separar ese resto de la mezcla de reacción, por ejemplo por precipitación y filtración para eliminar un sal metálica insoluble.

- 50 Además de eliminar ésteres de alcanosulfonatos de alquilo de ácidos alcanosulfónicos, por ejemplo como medio de purificación de los ácidos, dichos ésteres pueden eliminarse de otras mezclas, según la invención. En un ejemplo de este tipo, el éster sulfonato se forma como producto secundario o subproducto durante el uso de un ácido alcanosulfónico como catalizador o disolvente en una esterificación, eterificación, alquilación u otra reacción. Las modificaciones adecuadas de los procedimientos indicados anteriormente, particularmente los métodos (por ejemplo) (f) y (g), serán evidentes para el experto en la técnica, y también se contemplan de acuerdo con la invención.

Los tratamientos, tales como los descritos anteriormente en los métodos (a) a (g), pueden ser de valor particular en aplicaciones en las que se realiza la destilación de ácidos alcanosulfónicos anhidros o sustancialmente anhidros o en aplicaciones en las que el agua se separa de ácidos alcanosulfónicos en forma acuosa por destilación a alta temperatura para proporcionar ácidos alcanosulfónicos anhidros o sustancialmente anhidros. Como se ha expuesto anteriormente, estas operaciones pueden dar como resultado la formación indeseada de alcanosulfonatos de alquilo.

Los métodos anteriores (a) a (g) pueden emplearse para eliminar ésteres sulfonato de ácidos alcanosulfónicos fabricados por cualquier medio. Sin embargo, algunos métodos pueden ser más fácilmente implantados en algunas instalaciones de fabricación que en otros. Como ejemplo, dado que el HCl es un subproducto de la fabricación de ácidos alcanosulfónicos a partir de la oxidación de tioles o disulfuros con cloro y agua, los métodos (a) y (b) son adecuados para instalaciones de producción que preparan los ácidos alcanosulfónicos usando la química  $\text{Cl}_2/\text{HCl}$ . De forma similar, los métodos (c) y (d) pueden ser de un valor particular para eliminar los alcanosulfonatos de alquilo de ácidos alcanosulfónicos anhidros o acuosos fabricados usando ácido nítrico como agente oxidante.

### Ejemplos

**Ejemplo 1:** Reacción de metanosulfonato de metilo con HCl en ácido metanosulfónico al 70% en forma acuosa a 70°C (de acuerdo con el procedimiento (a) anterior).

Se burbujeó una muestra de ácido metanosulfónico al 70% con HCl anhidro para proporcionar una disolución saturada. Se transfirió una porción pesada de este ácido metanosulfónico (MSA) saturado de HCl a un vial tapado de 33 mL. Se añadió metanosulfonato de metilo (MMS) con mezclado para proporcionar una disolución con una concentración inicial nominal de MMS de 138 ppm. El análisis por cromatografía de gases de espacio de cabeza reveló que el cloruro de metilo fue el componente orgánico principal, con sólo pequeñas cantidades (<2%) de metanol y éter dimetílico.

Después se tomaron siete alícuotas de 2,5 gramos de la mezcla inicial y se transfirieron inmediatamente a matraces Erlenmeyer de 10 mL equipados con barras de agitación magnética y tapones roscados. Después de llenar, cada matraz Erlenmeyer se tapó inmediatamente y se colocó en un baño de aceite precalentado a 70°C montado sobre una placa de agitación caliente de 9 posiciones. Luego se retiraron frascos individuales después de 10, 17, 20, 40, 80, 120 y 180 minutos. Tras la separación del baño de aceite, cada muestra se sumergió en un baño de hielo durante 1 minuto. Se añadió diclorometano (5 mL) y el matraz se tapó y se agitó. Las dos fases se dejaron separar y la fase de diclorometano se eliminó por medio de una pipeta. El extracto húmedo de diclorometano se secó con sulfato sódico y después se analizó por cromatografía de gases. La reacción esencialmente completa del MMS se produjo tras 120 minutos, como se tabula a continuación.

Tiempo (min)	MMS residual (ppm)
0	138
10	111
17	62
20	51
40	33
80	9
120	< 1
180	< 1

**Ejemplo 2:** Reacción de metanosulfonato de metilo con HCl en ácido metanosulfónico al 70% en forma acuosa a 25°C (de acuerdo con el procedimiento (a) anterior).

Se repitió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 con la excepción de que las mezclas de reacción se mantuvieron a 25°C. Se encontró que la reacción esencialmente completa del MMS requirió unas 72 horas, como se tabula a continuación.



Tiempo (hora)	MMS residual (ppm)
0	138
48	48
72	< 1

**Ejemplo 3:** Hidrólisis a temperatura ambiente de metanosulfonato de metilo en ácido metanosulfónico al 70%.

5 Una muestra de ácido metanosulfónico al 70% que inicialmente contenía 7 ppm de metanosulfonato de metilo se dejó reposar a la temperatura ambiente del laboratorio durante 13 meses. Después de extraer y analizar como en el Ejemplo 1, se encontró que el metanosulfonato de metilo residual fue 0,6 ppm. Por lo tanto, la hidrólisis del éster de sulfonato transcurre a una velocidad despreciable en condiciones ambientales.

**Ejemplo 4:** Oxidación of metanosulfonato de metilo con HNO<sub>3</sub> (según el procedimiento (c) anterior).

10 Una muestra de ácido metanosulfónico al 70% que inicialmente contenía 0,2% de metanosulfonato de metilo como impureza se trató con HNO<sub>3</sub> al 70% en forma acuosa a las temperaturas y durante los tiempos que se tabulan a continuación. Se encontró que la velocidad de reacción del éster metílico dependía de la temperatura y de la carga de ácido nítrico, como se tabula a continuación.

Carga de HNO <sub>3</sub> al 70% (ppm in MSA al 70%)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	MMS inicial (ppm in MSA al 70%)	MMS final (ppm in MSA al 70%)
500	130	2	2000	1600
3600	130	2	2000	140
4700	200	2	2000	<1

**Ejemplo 5:** Reacción de ésteres de sulfonato en productos de esterificación por tratamiento con sales metálicas de ácidos carboxílicos (según el procedimiento (f) anterior)

15 Una mezcla de reacción de esterificación (94 g), que consistía en butanol (aprox. 4,9% p/p), estearato de butilo (95,1% p/p), ácido esteárico residual (trazas), catalizador ácido metanosulfónico residual (1383 ppm) y metanosulfonato de butilo indeseado (613 ppm) se trató con KOH al 45% en forma acuosa (229 mg, 1,84 mmol en comparación con 1,74 mmol de MSA cargado originalmente en la reacción). La mezcla resultante se calentó a 50°C durante 40 minutos. Sin pretender estar limitado por ninguna teoría o explicación en particular, se cree que la  
20 reacción del estearato de butilo con KOH produjo estearato de potasio, que conserva una solubilidad significativa en el medio de estearato de butilo. El estearato de potasio formado reaccionó entonces con metanosulfonato de butilo para producir metanosulfonato de potasio y estearato de butilo. Después de la filtración de las sales sólidas subproductos (0,6325 g), el análisis de la mezcla por cromatografía de gases reveló sólo 300 ppm de metanosulfonato de butilo sin reaccionar, una reducción del 51%.

25 La repetición del tratamiento con KOH anterior a una temperatura más alta (175°C/60 min) reveló una reacción completa del metanosulfonato de butilo. De forma similar, el tratamiento con NaOH se encontró igualmente eficaz que el tratamiento con KOH. El tratamiento con Ca(OH)<sub>2</sub> resultó ineficaz, presumiblemente debido a la formación de sales de calcio poco solubles. El tratamiento con sales ácidas de estaño (II) o zirconio (IV) dio como resultado la formación de metanosulfonato de butilo adicional.

**Ejemplo 6:** Reacción de ésteres de sulfonato en productos de esterificación de ftalato de dialquilo.

30 Se combinó metanosulfonato de metilo (MMS), para-toluenosulfonato de metilo (MTS), metanosulfonato de butilo (BMS), o para-toluenosulfonato de butilo (BTS) con cualquiera de ftalato de dimetilo (DMP) o ftalato de dibutilo (DBP) para obtener mezclas iniciales con 55-148 ppm (p/p) de éster de sulfonato que se tabulan más adelante. Las mezclas se calentaron entonces con agitación vigorosa hasta 180°C, luego se enfriaron a 90°C para simular las  
35 condiciones generales de esterificación. Después de tal preparación, las mezclas resultantes tendrían composiciones similares a las observadas en mezclas de productos de esterificación en bruto de los procedimientos de fabricación comerciales típicos. Se tomó una alícuota de cada mezcla en este punto para representar el material antes de la hidrólisis (es decir, tiempo "0"). A continuación se añadió el medio de hidrólisis (30 mL de agua, NaOH al 10% en forma acuosa o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al 10% en forma acuosa) y la mezcla agitada se mantuvo a 90°C. Se tomaron muestras alícuotas en los momentos especificados en la tabla siguiente. Cada alícuota se extrajo con éter dietílico y  
40 los extractos en éter se lavaron con agua, se secaron y se evaporaron a vacío para obtener el éster de ftalato seco

## ES 2 640 062 T3

con éster de sulfonato residual. Éste último se analizó por cromatografía de gases para determinar la cantidad residual de éster de sulfonato.

Éster de ftalato	Éster de sulfonato	Éster de sulfonato inicial antes de calentar (ppm p/p)	Medio de hidrólisis	Éster de sulfonato residual (ppm en peso) en el éster de ftalato después del tiempo de hidrólisis (min)					
				0	15	30	60	120	180
DMP 200 mL	MMS	55	Agua	34		15	10	5,2	1,3
DMP 200 mL	MTS	95	Agua	101		98	93	93	83
DBP 200 mL	BMS	55	Agua	51		35	34	31	23
DBP 200 mL	BTS	84	Agua	81		78	76	76	72
DMP 100 mL	MMS	136	NaOH ac.	68	4	-	< 1	< 1	-
DMP 200 mL	MTS	97	NaOH ac.	70		64	53	40	24
DBP 200 mL	BMS	48	NaOH ac.	18	13	-	14	10	-
DBP 200 mL	BTS	84	NaOH ac.	61		59	59	54	55
DMP 100 mL	MMS	148	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ac.	-	3	-	< 1	< 1	-
DBP 100 mL	BMS	96	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ac.	30	33	-	31	17	-

5 Como se puede ver revisando los datos anteriores, la reacción de los ésteres de sulfonato derivados de ácidos sulfónicos usados como catalizadores en esterificaciones típicas es más lenta cuando se usa agua como medio de tratamiento. La velocidad se aceleró con la adición de una base alcalina. Además, las velocidades de reacción de metanosulfonatos de metilo y butilo son más rápidas que las de los toluenosulfonatos correspondientes, mientras que las de los metanosulfonatos o toluenosulfonatos de metilo son generalmente mucho más rápidas que las de los correspondientes ésteres de butilo. Como se ha propuesto similarmente en el Ejemplo 5 y sin desear estar limitado por ninguna teoría o explicación en particular, se cree que la aceleración surge de la formación del semiéster/sal de ftalato por reacción de la base acuosa con el ftalato de dialquilo. El semiéster/sal de ftalato así formado conservaría una solubilidad significativa en la fase de ftalato de dialquilo, en la que reaccionaría con el éster de sulfonato. Las velocidades de reacción más lentas para los metanosulfonatos frente a los toluenosulfonatos, y para los sulfonatos de metilo frente a los sulfonatos de butilo, son consistentes con las interacciones estéricas a escala molecular reducida que surgen cuando un éster de sulfonato más pequeño (por ejemplo sulfonatos de metilo frente a sulfonatos de butilo, o ésteres de metanosulfonato frente a ésteres de toluenosulfonato) deben reaccionar con los semiésteres/sales de ftalato voluminosos. El mecanismo alternativo sería la reacción directa de los ésteres de sulfonato con el anión hidróxido. Las velocidades de reacción observadas son menos consistentes con los resultados que serían de esperar para la reacción de un pequeño nucleófilo no impedido, tal como el anión hidróxido, con los diversos ésteres de sulfonato.

10

15

20

## REIVINDICACIONES

1. Un método para eliminar  $\text{RSO}_2\text{OR}'$  de una composición que contiene  $\text{RSO}_2\text{OR}'$  y  $\text{RSO}_3\text{H}$ , que comprende poner en contacto la composición con un reactivo seleccionado de  $\text{HSO}_3\text{M}_n$ ;  $\text{M}_{2n}\text{SO}_3$ ;  $\text{HX}$ ;  $\text{HNO}_3$ , óxido nítrico, tetróxido de dinitrógeno, o una de sus mezclas; peróxido de hidrógeno; halógeno en forma acuosa; ozono;  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ;  
 5  $(\text{R}''\text{R}'''\text{R}''''\text{NH})_2\text{SO}_3$ ;  $\text{R}''\text{R}'''\text{R}''''\text{N}\cdot\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ , y un componente seleccionado de  $\text{R}''\text{O}-\text{SO}-\text{OR}''''$  o  $\text{R}''\text{OSO}_2\text{H}$ ;  
 $\text{R}''\text{SO}_2\text{NR}'''\text{R}''''\cdot\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ , y un complejo de  $\text{SO}_2$  derivado de una carboxamida de fórmula  $\text{R}''\text{CO}_2\text{NR}'''\text{R}''''$ , una sulfona de fórmula  $\text{R}''\text{SO}_2\text{R}''''$ , o un sulfóxido de fórmula  $\text{R}''\text{SOR}''''$ ;  $\text{R}''-\text{ZOH}$ ;  $\text{R}''-\text{ZOM}_n$ ;  $(\text{HO})_3\text{PO}$ ;  $(\text{HO})_2\text{PO}(\text{OR}')_2$ ;  
 10  $\text{HOPO}(\text{OR}')_2$ ;  $\text{HO}_3\text{S}-\text{R}''-\text{ZOH}$ ;  $\text{M}_n\text{O}_3\text{S}-\text{R}''-\text{ZOH}$ ; y  $\text{M}_n\text{O}_3\text{S}-\text{R}''(\text{ZOM}_n)-\text{ZOH}$  para convertir el resto  $\text{R}'$  o el resto  $\text{OR}'$  del  $\text{RSO}_2\text{OR}'$  en uno o más productos seleccionados del grupo que consiste en  $\text{R}'\text{X}$ ,  $\text{R}'\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{R}'\text{SO}_3\text{M}_n$ ,  $\text{R}'\text{SO}_3^-$ ,  
 $\text{R}''\text{R}'''\text{R}''''\text{NH}^+$ ,  $\text{R}'\text{SO}_3\text{R}''$ ,  $\text{R}''-\text{ZOR}'$ ,  $(\text{HO})_2\text{PO}(\text{OR}')_2$ ,  $(\text{R}'\text{O})_3\text{PO}$ ,  $(\text{M}_n\text{O})_2\text{PO}(\text{OR}')_2$ ,  $\text{HO}_3\text{S}-\text{R}''-\text{ZOR}'$ ,  $\text{M}_n\text{O}_3\text{S}-\text{R}''-\text{ZOR}'$ ,  
 $\text{M}_n\text{O}_3\text{S}-\text{R}''(\text{ZOM}_n)-\text{ZOR}'$ , especies de carbono oxidadas seleccionadas de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , alcoholes, aldehídos, cetonas, y ácidos carboxílicos, y agua, convirtiendo de este modo el  $\text{RSO}_2\text{OR}'$  en  $\text{RSO}_3\text{H}$ ; donde

15  $\text{R}$  y  $\text{R}'$  son cada uno independientemente un grupo alquilo, aralquilo o alqueno de  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , o cualquiera de éstos que incorpore un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halógenos y grupos funcionales que comprenden oxígeno, azufre, silicio, estaño, fósforo o nitrógeno;

$\text{R}''$  es un grupo polimérico o un grupo alquilo, arilo, aralquilo o alqueno de  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , o cualquiera de éstos que incorpore un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halógenos y grupos funcionales que comprenden oxígeno, azufre, silicio, estaño, fósforo o nitrógeno;

20  $\text{R}'''$  y  $\text{R}''''$  son independientemente un grupo polimérico o un grupo alquilo, arilo, aralquilo o alqueno de  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , o cualquiera de éstos que incorpore un sustituyente seleccionado del grupo que consiste en halógenos y grupos funcionales que comprenden oxígeno, azufre, silicio, estaño, fósforo o nitrógeno;

$\text{M}$  es un metal seleccionado del grupo que consiste en metales del Grupo I, metales del Grupo II, metales de transición,  $\text{Al}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$  y  $\text{Bi}$ , siempre que  $\text{M}$  sea un metal del Grupo I o del Grupo II cuando el producto sea  $(\text{M}_n\text{O})_2\text{PO}(\text{OR}')_2$ ,  $\text{M}_n\text{OPO}(\text{OR}')_2$  o  $\text{M}_n\text{O}_3\text{S}-\text{R}''(\text{ZOM}_n)-\text{ZOR}'$ ,

25  $n$  es igual al recíproco del estado de oxidación del metal;

$\text{Z}$  es  $\text{CO}$ ,  $\text{P}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{P}(\text{O})\text{OR}''$  o  $\text{S}(\text{O})$ ; y

$\text{X}$  es un halógeno.

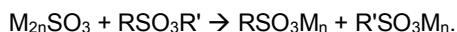
2. El método según la reivindicación 1, en el que la composición contiene  $\text{RSO}_2\text{OR}'$ ,  $\text{RSO}_3\text{H}$  y agua.

3. El método según la reivindicación 2, en el que el  $\text{RSO}_2\text{OR}'$  está presente antes de dicha conversión en una concentración inicial entre 1% y 5 ppm en peso, y está presente después de dicha conversión en una concentración de menos que 1 ppm en peso.

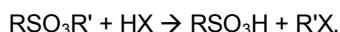
4. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden  $\text{R}'\text{SO}_3\text{M}_n$ , en el que  $\text{M}$  es un metal del Grupo I o un metal del Grupo II, y en el que la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con  $\text{HSO}_3\text{M}_n$  para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



5. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden  $\text{R}'\text{SO}_3\text{M}_n$ , en el que  $\text{M}$  es un metal del Grupo I o un metal del Grupo II, y en el que la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con  $\text{M}_{2n}\text{SO}_3$  para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



6. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden  $\text{R}'\text{X}$ , en el que la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con  $\text{HX}$  para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



7. El método según la reivindicación 6, en el que la conversión se realiza en condiciones anhidras.

8. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden una especie de carbono oxidado y agua, y en donde el contacto comprende poner en contacto la composición con  $\text{HNO}_3$ , óxido nítrico, tetróxido de dinitrógeno, o una mezcla de cualquiera de éstos.

9. El método según la reivindicación 8, en el que el contacto se realiza en condiciones anhidras.

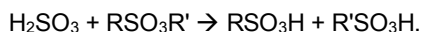
10. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden una especie de carbono oxidado y agua, y en el que el contacto comprende poner en contacto la composición con peróxido de hidrógeno.

50

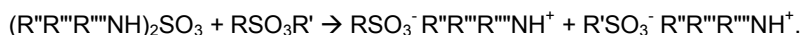
11. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden una especie de carbono oxidado y agua, y en el que el contacto comprende poner en contacto la composición con un halógeno en forma acuosa.

5 12. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden una especie de carbono oxidado y agua, y en el que el contacto comprende poner en contacto la composición con ozono.

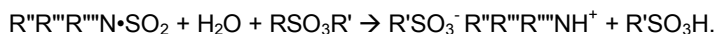
13. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden R'SO<sub>3</sub>H, y en el que la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



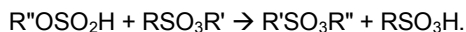
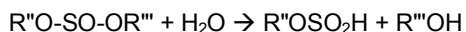
10 14. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden R'SO<sub>3</sub><sup>-</sup> R''R'''R''''NH<sup>+</sup>, y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con (R''R'''R''''NH)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



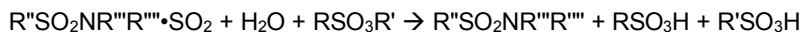
15 15. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden R'SO<sub>3</sub><sup>-</sup> R''R'''R''''NH<sup>+</sup>, y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con R''R'''R''''N<sup>+</sup>SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



20 16. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden R'SO<sub>3</sub>R'', y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con H<sub>2</sub>O y un componente seleccionado del grupo R''O-SO-OR'' o R''OSO<sub>2</sub>H para provocar reacciones de acuerdo con las ecuaciones:

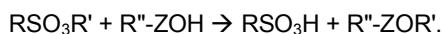


25 17. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden R'SO<sub>3</sub>H, y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con R''SO<sub>2</sub>NR''''•SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:

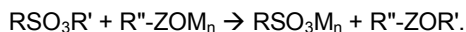


18. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden R'SO<sub>3</sub>H, y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con agua y el complejo con SO<sub>2</sub> derivado de una carboxamida de fórmula R''CO<sub>2</sub>NR''''', una sulfona de fórmula R''SO<sub>2</sub>R'''' o un sulfóxido de fórmula R''SOR''''.

30 19. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden R''-ZOR', y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con R''-ZOH para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



35 20. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden R''-ZOR', y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con R''-ZOM<sub>n</sub> para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



40 21. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden (HO)<sub>2</sub>PO(OR'), y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con (HO)<sub>3</sub>PO para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:

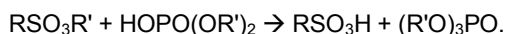


22. El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden HOPO(OR')<sub>2</sub>, y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con (HO)<sub>2</sub>PO(OR') para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



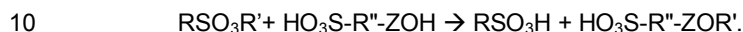
23. El método según la reivindicación 1, en el que uno o más productos comprenden sales metálicas de ácido fosfórico, o sales metálicas de los ésteres del ácido fosfórico de la fórmula HOPO(OR')<sub>2</sub>.

**24.** El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden  $(R'O)_3PO$ , y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con  $HOPO(OR')_2$  para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



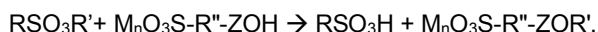
5 **25.** El método según la reivindicación 1, en el que uno o más productos comprenden sales metálicas de ácido fosfórico, sales metálicas de los ésteres del ácido fosfórico de la fórmula  $(R'O)_3PO$ .

**26.** El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden  $HO_3S-R''-ZOR'$ , y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con  $HO_3S-R''-ZOH$  para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:

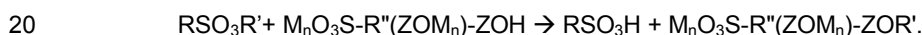


**27.** El método según la reivindicación 1, en el que uno o más productos comprenden sales metálicas de ácido fosfórico, sales metálicas de los ésteres del ácido fosfórico de la fórmula  $HO_3S-R''-ZOR'$ .

15 **28.** El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden  $M_nO_3S-R''-ZOR'$ , y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con  $M_nO_3S-R''-ZOH$  para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



**29.** El método según la reivindicación 1, en el que el uno o más productos comprenden  $M_nO_3S-R''(ZOM_n)-ZOR'$ , y en donde la etapa de contacto comprende poner en contacto la composición con  $M_nO_3S-R''(ZOM_n)-ZOH$  para provocar una reacción de acuerdo con la ecuación:



**30.** El método según la reivindicación 1, en el que R es metilo y R' es metilo, etilo, o una combinación de éstos.