

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 654 554**

51 Int. Cl.:

**C07C 303/44** (2006.01)

**C07C 309/15** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2012 PCT/EP2012/073791**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079507**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2012 E 12791486 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017 EP 2785686**

54 Título: **Procedimiento para la preparación y la purificación de sales del ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico**

30 Prioridad:

**29.11.2011 EP 11191117**

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

**14.02.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**EBEL, KLAUS;  
VOITL, TOBIAS;  
KELLER, ANDREAS;  
RUEDENAUER, STEFAN;  
BARTLING, KARSTEN;  
LANGLOTZ, BJOERN y  
STEINER, JOCHEN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 654 554 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).

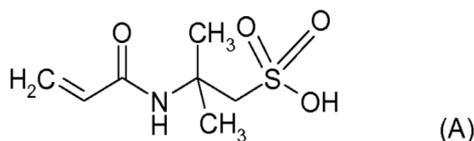
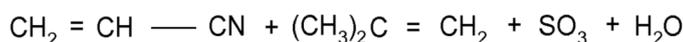
## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación y la purificación de sales del ácido acrilamido-2-metil-propanosulfónico

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de sales de ácido acrilamido-2-metil-propanosulfónico (en lo sucesivo @AMPS o compuesto A) libres de productos secundarios o pobres en productos secundarios. La invención se refiere principalmente a la preparación de la sal de sodio del compuesto A con una pureza de al menos 99 %, principalmente de al menos 99,5 %.

[Hasta ahora las sales purificadas del compuesto (A) habían sido preparadas usando el ácido acrilamido-2-metil-propanosulfónico ya purificado de antemano, lo cual conduce a desventajas. En la bibliografía se describen numerosos procedimientos para la preparación y para el tratamiento del compuesto (A) obtenido. También se conocen diversas vías procedimentales para la preparación de las sales.

Un procedimiento sencillo de preparación para el compuesto (A) puede describirse mediante el siguiente esquema de reacción, en el cual el acrilonitrilo, en exceso como disolvente, y el reactante se hacen reaccionar con isobuteno y ácido sulfúrico. En tal caso, el ácido sulfúrico usado también puede contener diferentes fracciones de  $\text{SO}_3$  libre. En una forma de realización, la adición de  $\text{SO}_3$  y de agua también puede efectuarse por separado.



En una forma de realización del procedimiento de preparación, primero se alimenta acrilonitrilo en una operación continua y luego se mezcla con isobuteno y ácido sulfúrico fumante. Sin embargo, también es posible la realización de un procedimiento discontinuo (modo de realización por lotes).

El compuesto (A) es un sólido incoloro, cristalino que es muy escasamente soluble en acrilonitrilo. Por eso, para el tratamiento siguiente, la pureza del compuesto (A) o de sus sales también es particularmente importante, puesto que en la preparación de polímeros y copolímeros a partir del compuesto (A) o de sus sales, las impurezas pueden implicar propiedades muy desventajosas. Esto se refiere principalmente al uso del compuesto (A) como monómero para la preparación de polímeros y copolímeros de alto peso molecular, tal como se emplean por ejemplo en la explotación petrolífera, aunque también como agente floculante, como polímeros de pérdida de fluidos ("fluid loss polymers") y como polímeros para cementación ("cementing polymers").

La patente US 4,337,215 describe un procedimiento de purificación para la preparación de ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico purificado. El material de partida en el procedimiento es un precipitado cristalino, crudo de AMPS, el cual había sido obtenido lavando el precipitado de la mezcla de reacción preparada de manera conocida. Los cristales crudos se disuelven en ácido acético que contiene 5 a 40 % de agua. La cantidad de ácido acético acuoso que se requiere para disolver completamente la cantidad deseada de compuesto (A) a 90 °C depende del contenido de agua. Si el ácido acético acuoso presenta un contenido de agua de 10 %, éste se usa en una cantidad de 4 a 5 veces respecto del peso de los cristales crudos. Los cristales purificados se obtienen mediante filtración de la suspensión a 10 hasta 20 °C.

Por la publicación US 4,701,283 se conocen procedimientos para la preparación del compuesto (A) y sus sales, así como materiales sólidos recubiertos con copolímero y emulsiones de copolímeros en las cuales el copolímero se prepara mediante polimerización del compuesto (A) con otro monómero.

En la publicación US 4,650,614 se describe un procedimiento para la purificación de ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico industrial, el cual se obtiene calentando brevemente el ácido sulfónico en una suspensión coloidal con un alcohol monohídrico, volátil recuperando a continuación el ácido sulfónico mediante decantación o mediante otra forma de separación y secando a continuación el ácido sulfónico sólido, húmedo.

La publicación US 6,331,647 describe la preparación y la purificación de monómeros de ácido acrilamidossulfónico.

5 Esta se efectúa mediante reacción de un ácido acrilamidossulfónico no purificado con una solución acuosa de óxidos o hidróxidos de metal, seguida de cristalización. La desventaja del procedimiento es que debido a la alta solubilidad de los productos objetivos en el agua sólo puede lograrse una separación cuantitativa con un alto esfuerzo y que se  
 10 5 dificulta una purificación de los productos objetivos, puesto que algunas de las impurezas se cristalizan igualmente bien o incluso preferiblemente de la solución. Principalmente aquí pueden mencionarse los ácidos sulfónicos: ácido 2-metilo-2-propeno-1-sulfónico (ácido isobutenosulfónico, IBSA) y ácido 2 metilideno -1,3-propenodisulfónico (ácido isobutenodisulfónico, IBDSA). Por lo tanto, en la polimerización del compuesto (A) o de la sal sódica no se logran polímeros con un alto peso molecular. Como otro componente secundario-principal, en el procedimiento se genera ter-butilacrilamida (ATB).

La publicación US 6,331,647 muestra una purificación de la sal empleada por medio de la reducción de puntos máximos en un cromatograma de HPLC. En este caso no se mencionan ácidos sulfónicos. Igualmente no se trata la aplicación de la sal purificada para la preparación de polímeros con alto peso molecular. No se muestra que gracias a la purificación resulte un efecto positivo en la aplicación.

15 En la publicación US-A 2010/274048 se describe un procedimiento para la preparación del compuesto (A) en el cual se obtiene un producto que contienen menos de 100 ppm de ácido 2-metilo-2-propenilo-1-sulfónico y menos de 100 ppm de ácido 2-metilideno-1,3-propileno-disulfónico. La purificación se efectúa en este caso primero mediante cristalización; a continuación, mediante pasos dirigidos de lavado y de secado, el contenido de los componentes secundarios obstaculizantes se reduce hasta el contenido objetivo deseado. Posteriormente, el compuesto (A)  
 20 10 obtenido puede transformarse en la sal deseada mediante reacción con bases, de manera análoga al estado de la técnica. La desventaja de este procedimiento también es la operación de purificación compleja e intensa en costes de inversión.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento sencillo y mejorado para la preparación de sales del compuesto (A) con alta pureza. Principalmente debe minimizarse el contenido de impurezas orgánicas, las  
 25 15 cuales tienen una influencia obstaculizante durante la polimerización.

Estas sales del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico son muy importantes como monómeros para la preparación de homopolímeros y copolímeros con un peso molecular muy alto. Los diferentes subproductos de la preparación del compuesto (A) pueden conducir a productos indeseados durante la polimerización.

30 Este objetivo se logra mediante un procedimiento para la preparación de sales de ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A), el cual comprende los pasos de:

a) preparar una solución de una sal no purificada del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A) en un disolvente orgánico (L), anhidro, empleando al menos un componente (B) básico que se selecciona del grupo de óxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalinotérreo, hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo y aminas de la fórmula general (I)

35 NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup> (I)

en la cual los residuos R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> significan independientemente entre sí:

hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

en cuyo caso la proporción molar del compuesto (A) al componente (B) básico se encuentra preferiblemente en 1:1 a 1:3,

40 b) retirar opcionalmente de manera parcial el disolvente orgánico (L) a una presión en el intervalo de 0,1 a 200 kPa (abs),

c) recuperar la sal disuelta del compuesto (A) mediante cristalización o precipitación, cambiando la temperatura y/o la presión y/o la concentración de la sal en la solución,

d) secar opcionalmente la sal purificada del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A).

45 La invención también se refiere a un procedimiento caracterizado porque en calidad de disolvente (L) anhidro se emplea un disolvente del grupo de: metanol, etanol, propanol, butanol, acetonitrilo, acetona, DMF, o una mezcla de al menos dos de estos disolventes.

La invención también se refiere a un procedimiento caracterizado porque en el paso a) se emplea una sal de metal alcalino del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico, principalmente la sal de sodio.

50 La invención también se refiere a un procedimiento caracterizado porque en el paso a) se emplea una sal del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A) con una amina de la fórmula (I), principalmente una sal de trimetilamonio.

La invención también se refiere a un procedimiento que se caracteriza porque en el paso b) se retiran al menos 50 % en peso del disolvente orgánico (L) a una presión en el intervalo de 0,1 a 50 kPa (abs).

La invención también se refiere a un procedimiento que se caracteriza porque en el paso b) se retiran al menos 60 % en peso del disolvente orgánico (L) alimentando un gas, principalmente aire.

- 5 La invención también se refiere a un procedimiento que se caracteriza porque en el paso a) en calidad de disolvente (L) se usa un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> anhidro y en el paso c) de una solución alcohólica se obtiene la sal purificada gracias a modificaciones de la temperatura.

La invención también se refiere a un procedimiento que se caracteriza porque en el paso c) de la solución orgánica se obtiene la sal purificada gracias a modificaciones de la presión.

- 10 La invención también se refiere a un procedimiento que se caracteriza porque en el paso c) de la solución orgánica se obtiene la sal purificada gracias a la modificación de la concentración y/o a la adición de otro componente orgánico (NL).

La invención también se refiere a un procedimiento que se caracteriza porque al menos los pasos a) y c) se repiten varias veces. Estos pasos (disolver con una base anhidra, opcionalmente retirar el disolvente orgánico y recuperar la sal) pueden repetirse, por ejemplo, de 2 a 10 veces, principalmente 2 a 5 veces, por lo cual puede lograrse respectivamente una pureza más alta.

- 15

Un ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A) o su sal pueden obtenerse o prepararse según un procedimiento como los que se han descrito. A partir de la sal puede prepararse el compuesto (A) libre.

- 20 También se describe un ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A) o una sal con una pureza de al menos 99,5 %, principalmente con una pureza de al menos 99,8 %. Preferiblemente se describen sales de sodio con una pureza de al menos 99,9 %.

El ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A), preparado según un procedimiento tal como se ha descrito puede usarse para la preparación de copolímeros.

- 25 A partir de un compuesto (A) no purificado, mediante la presente invención pueden prepararse diferentes sales de alta pureza del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico, las cuales contienen solamente cantidades muy bajas de impurezas tales como, por ejemplo, ácido isobutenosulfónico (IBSA) y/o ácido isobutenodisulfónico (IBDSA).

El contenido de estos subproductos, ácido isobutenosulfónico (IBSA) y/o ácido isobutenodisulfónico (IBDSA), debe ser preferentemente en total de máximo 100 ppm, principalmente de máximo 70 ppm, preferentemente de máximo 50 ppm. También es objeto de la invención una sal sodio del compuesto (A) en total con menos de 100 ppm (IBSA) y (IBDSA).

- 30

En tal caso, en el paso a) del procedimiento se emplean soluciones no acuosas de un óxido de metal alcalino o alcalinotérreo, de un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo y/o de una amina orgánica de la fórmula general NR<sup>a</sup>R<sup>b</sup>R<sup>c</sup>. Los residuos R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> significan de manera independiente átomos de hidrógeno por residuos de alquilo, hidroxialquilo o alcoxi con 1 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo, puede usarse una solución metanólica de NaOH.

- 35 En términos generales, la invención representa un procedimiento para la preparación y la purificación de las sales del compuesto (A), en el cual se emplea una solución no acuosa o una suspensión de un óxido, hidróxido o de una amina. Durante la reacción del compuesto (A) no purificado con el componente básico en un disolvente orgánico se genera una sal.

La invención también se refiere a un procedimiento técnicamente sencillo de realizar para obtener una sal de alta pureza del compuesto (A), principalmente con una pureza de más de 99 %, principalmente de más de 99,5 %, frecuentemente de más de 99,7 %.

- 40

Esta sal de alta pureza es adecuada como monómero para la preparación de copolímeros u homopolímeros de alto peso molecular de este monómero. Los polímeros preparados son adecuados, entre otros, como adyuvantes de perforación, agentes floculantes, polímeros de pérdida de líquido (fluid loss polymers) y polímeros de cementación (cementing polymers).

- 45

Para la preparación de las sales se usan por ejemplo soluciones esencialmente orgánicas, principalmente soluciones alcohólicas de un óxido de metal alcalino o alcalinotérreo o un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo o de una amina. Se prefieren los hidróxidos de metal de los metales del grupo IA y del grupo IIA del sistema periódico de los elementos. Ejemplos especiales de estos metales son litio, sodio, potasio, magnesio y calcio.

- 50 El metal particularmente preferido del grupo IA es sodio y el metal particularmente preferido del grupo IIA es magnesio. De la soluciones de hidróxido de metal preferiblemente se usa una solución alcohólica de hidróxido de sodio.

También puede usarse una solución no acuosa de una amina de la fórmula general ya mencionada  $\text{NR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ . También es posible usar una solución alcohólica de amoníaco.

5 La expresión "solución esencialmente orgánica" significa en la presente descripción que la mayor parte del disolvente (L) es orgánica y el agua está contenida sólo máximo en 0,5 % en peso, principalmente en máximo 0,2 %, con frecuencia en menos de 0,1 % en peso en el solvente.

Como disolventes orgánicos anhidros teóricamente son adecuados alcoholes, aldehídos, cetonas, nitrilos, ésteres y éteres con 1 a 4 átomos de carbono, amidas tales como dimetilformamida, o sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido. Con frecuencia se prefieren alcoholes inferiores.

10 La reacción del compuesto (A) con una base (B) proporciona una sal. No hay problemas industriales al usar un exceso molar de base (B). Es posible un exceso, por ejemplo, de 1 % molar a 20 % molar. Para lograr la formación de sales, el componente (B) básico se mezcla con el compuesto (A), o viceversa. La formación de las sales exotérmicas y el calor que se genera puede usarse para solubilizar una cantidad máxima de sal en el disolvente. A continuación, por lo regular se enfría la solución de sal y la sal sólida se recupera, por ejemplo mediante cristalización, como un producto purificado.

15 La reacción del compuesto (A) con la base (B) para obtener una sal se efectúa a una temperatura de 0°C a 80°C. De preferencia, la formación de sal se realiza a una temperatura de 5 a 50°C y principalmente de 10 a 40°C.

20 La proporción molar del compuesto (A) a la base (B) durante la formación de sal depende de la naturaleza de la base (B). Si la base (B) es un metal del grupo IA, entonces la proporción molar de (A):(B) se encuentra en 1:1 a 2, preferiblemente en 1:1 a 1,10 y principalmente en 1:1 a 1,05. Si la base (B) es un metal del grupo IIA, entonces la proporción molar de (A):(B) se encuentra en 2 : 1 a 2, preferiblemente en 2 : 1 a 1,10 y principalmente en 2 : 1 a 1,05. Si la base (B) es una amina de la fórmula general  $\text{NR}^a\text{R}^b\text{R}^c$ , la proporción de los moles del compuesto (A) a los átomos de nitrógeno de la base (B) se encuentra en 1 : 1 a 2, preferiblemente en 1 : 1 a 1,10 y principalmente en 1 : 1 a 1,05.

25 La sal formada de esta manera se presenta en una solución orgánica. La solución puede filtrarse para retirar impurezas sólidas. La sal del compuesto (A) puede recuperarse sometiendo la solución orgánica a cambios en la temperatura y/o la presión y/o la concentración, por ejemplo.

También es posible la adición de otro componente orgánico (NL), por ejemplo de un compuesto en el cual es muy poco soluble la sal del compuesto (A).

30 Incrementando la temperatura, opcionalmente a presión reducida, con frecuencia se retira una parte del disolvente (L), por lo cual la cantidad de la sal presente se incrementa en relación con la cantidad del disolvente restante. El retiro de disolvente a temperatura elevada puede simplificarse disminuyendo la presión. Disminuyendo la temperatura, se retira la sal debido al cambio de solubilidad de la sal dependiendo de la temperatura.

35 En cada caso, la sal puede recuperarse sobre saturando la solución orgánica. Para lograr una sobresaturación de este tipo, dos procedimientos son el cambio de temperatura y la cristalización quitando el disolvente. En el procedimiento del cambio de temperatura se enfría una solución saturada para disminuir la solubilidad de la sal deseada en el disolvente (L). Disminuyendo la solubilidad se cristaliza la sal saliendo de la solución. En el procedimiento de la cristalización quitando el disolvente, el disolvente (L) se retira de la solución, ya sea calentando o gracias a la presión reducida o a una combinación de calentamiento y presión reducida. La cantidad reducida de disolvente provoca la cristalización de la sal deseada. La cristalización por cambio de temperatura y quitando el disolvente puede efectuarse de manera discontinua o de manera continua.

40 Con frecuencia es ventajoso que la solución orgánica se mantenga a una temperatura de -20° a aproximadamente 45°C. Las temperaturas por encima de 45°C pueden conducir a una rápida formación de subproductos o también a la formación de polímeros. Las temperaturas por debajo de -20°C provocan a veces problemas durante el aislamiento de la sal de la solución orgánica.

45 Para impedir una polimerización opcionalmente es útil usar un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización se encuentran comercialmente disponibles. Un inhibidor de polimerización preferido es el éter monometílico de hidroquinona. En el caso de una cristalización por evaporación, el disolvente se destila a presión reducida (inferior a 100kPa) para disminuir la temperatura de destilación y para mantener la formación de subproductos tan baja como sea posible. A la operación de destilación puede suministrarse una corriente constante de un gas, por ejemplo de aire de purga, o de otro gas que contiene oxígeno.

50 La pureza de las sales del compuesto (A) obtenidas en el procedimiento según la invención puede determinarse, por ejemplo, mediante procedimientos espectroscópicos como, por ejemplo, RMN H y RMN C-13.

También es posible una separación cromatográfica (por ejemplo HPLC) de los subproductos presentes en pequeñas cantidades, los cuales pueden determinarse cuantitativamente luego mediante procedimientos usuales.

Los ejemplos siguientes y las reivindicaciones de patente aclaran la invención.

### Ejemplo 1

A continuación se describe a manera de ejemplo el procedimiento de preparación del compuesto (A) en el acrilonitrilo disolvente a escala habitual de laboratorio; pero el procedimiento también puede realizarse a gran escala.

15,5 moles (820 g) de acrilonitrilo (AN) se cargaron inicialmente a una temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ ; a continuación, se alimentan conjuntamente por medio de dos bombas de mezcla de reacción 2,5 moles (140 g) de isobuteno (punto de ebullición de  $-7,1^{\circ}\text{C}$ ), con una velocidad de 0,6 g/min así como 2,1 moles de ácido sulfúrico fumante (205,8 g), con una velocidad de 22-28 ml/h. La alimentación dura 3,5 h.

La temperatura se incrementa constantemente durante la alimentación a  $2,7^{\circ}\text{C}$ , mientras se enfría con el termostato ( $-10^{\circ}\text{C}$ ). Después de terminar la alimentación, se calienta a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  y se sigue agitando por un lapso de 10 minutos. Se genera una suspensión lechosa del compuesto (A) en el acrilonitrilo disolvente en exceso, en cuyo caso opcionalmente también pueden estar presentes residuos de isobuteno y  $\text{SO}_3$ .

La purificación del compuesto (A) puede realizarse mediante cristalización tal como sigue: la suspensión lechosa descrita del compuesto (A) en el acrilonitrilo de solvente en exceso se descarga del reactor de reacción y se envasa en un segundo reactor. El reactor de reacción se purga una vez más con 550 ml de ácido acético (96 %) y asimismo se introduce al segundo reactor. La mezcla de reacción en el segundo reactor se mezcla con 20 ml de agua y se calienta bajo reflujo (a  $87^{\circ}\text{C}$ ). Se revuelve durante 10 minutos bajo reflujo y luego se enfría. El compuesto (A) se filtra mediante succión.

El sólido puede secarse a  $70^{\circ}\text{C}$  en una estufa de secado durante varias horas. Se obtienen 369,4 g del compuesto (A), lo cual corresponde a un rendimiento de 85 %. Sin embargo, el producto contiene todavía varios % en peso de impurezas.

Durante el procedimiento según la invención, por el contrario, una suspensión no purificada del compuesto (A) (obtenida directamente sin purificación o separación de la reacción de acrilonitrilo, isobuteno y ácido sulfúrico fumante) reacciona con una solución sustancialmente anhidra de una base, preferiblemente hidróxidos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, en uno o en varios disolventes (L) polares tales como, por ejemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanoles, acetonitrilo, acetona, DMF o similares. De preferencia se emplea un alcohol anhidro (preferentemente metanol) o una mezcla que se compone en su mayoría de alcohol (preferentemente metanol).

También es posible una reacción con amoníaco gaseoso o con triálquilaminas en calidad de base (B) para obtener las sales de amonio correspondientes.

La solución obtenida o incluso la suspensión de la sal en el disolvente orgánico contienen impurezas que pueden retirarse mediante procedimientos de purificación tales como, por ejemplo, extracción o cristalización. Por lo tanto, un procedimiento preferido consiste en la recristalización de la sal de Na, obtenida a partir de un disolvente orgánico o incluso de una mezcla de dos o varios solventes orgánicos.

En contraste con la cristalización en un sistema que contiene agua, en este caso se obtiene el producto deseado con una pureza superior (mayor a 94 %). Principalmente, las impurezas IBSA e IBDSA que conducen durante la polimerización a una ruptura de cadena y, por lo tanto, a un polímero de peso molecular más bajo, se agotan por el procedimiento según la invención.

Lo mismo es aplicable para otro procedimiento preferido en el cual el producto todavía no purificado primero se filtra y luego se lava con un disolvente orgánico. Se obtiene un producto con una pureza mucho más alta que al realizar el mismo procedimiento en el sistema acuoso.

Otra ventaja de una operación en el sistema sustancialmente anhidro consiste en que la eliminación del disolvente o de la mezcla de disolventes se simplifica de manera notoria. Incluso el producto se encuentra contenido en una forma cristalina, fácil de filtrar. Puede secarse de manera sencilla. En contraste con esto, una cristalización de un sistema acuoso da lugar a un producto que es notoriamente más difícil de filtrar. El secado también es complejo.

**Ejemplo 2:** Preparación de la sal de sodio del compuesto (A) (NaATBS, anhidro) directamente a partir de la mezcla de reacción

Acrilonitrilo, isobuteno y ácido sulfúrico fumante han reaccionado entre sí tal como se ha descrito antes y resultó una suspensión al 25 % aproximadamente de ATBS cristalino en acrilonitrilo.

Esta solución fue mezclada de una forma controlada a  $5^{\circ}\text{C}$  con una solución de NaOH en etanol seco (18 % de NaOH en MeOH) hasta que se obtuvo  $\text{pH} = 7,8$ . Resultó una solución homogénea, ligeramente amarillenta, con un contenido de NaATBS de aproximadamente 16,7 % en peso (determinación mediante HPLC calibrada), la cual siguió tratándose de manera directa.

**Ejemplo 3:** Preparación de NaATBS a partir de un sistema sustancialmente anhidro

De 100 g de una solución de NaATBS (16,77 % en peso) obtenida según el ejemplo 1 en acrilonitrilo y metanol, a temperatura ambiente y presión reducida e introduciendo aire a la solución de reacción, se retiraron aproximadamente 50 g de disolvente. Se obtuvo una suspensión de NaATBS incoloro, capaz de filtrarse fácilmente. El producto fue separado mediante filtración del disolvente residual y fue lavado posteriormente con más acrilonitrilo/metanol. Quedaron 17,3 g de un NaATBS finamente cristalino, ligeramente contaminado (pureza 94 %). La fracción en peso de IBSA se encontró en 0,43 %, la fracción en peso de ATB en 1,7 %.

La figura 1 muestra un espectro de HPLC del producto obtenido (A). En el espectro de HPLC (absorción dependiendo del tiempo (minutos)) se reconoce que además del punto máximo del producto deseado (a 4 minutos) todavía se encuentran presentes numerosos sub-componentes no deseados tales como, por ejemplo, ter-butilacrilamida, acrilonitrilo, IBSS y IBDSS. Por lo tanto, de la polimerización de un producto así, es difícil obtener un polímero con peso molecular suficientemente alto. Las abscisas del espectro de HPLC muestran el tiempo (0 a 17,5 minutos), las ordenadas muestran la intensidad.

**Ejemplo 4:** Purificación de NaATBS mediante cristalización a partir de disolventes orgánicos (régimen de reacción sustancialmente anhidro)

De 809 g una solución de NaATBS (16,77 % en peso), obtenida según el ejemplo 1, en acrilonitrilo y metanol se retiraron aproximadamente 503 g de destilado a presión reducida e introduciendo aire a la solución de reacción. A los 306 g de solución restantes se adicionaron 383 g de acetona y la mezcla se enfrió a 0 °C. Después de 15-20 minutos de duración, NaATBS comenzó a precipitarse en forma de cristales blancos. El precipitado obtenido fue separado mediante filtración, lavado con acetona y secado cuidadosamente a 70 °C. Se obtuvo un NaATBS purificado con una pureza > 95 % que ya no contenía ATB y en el cual la fracción de IBSA había sido reducida a 0,3 % en peso. Una aplicación repetida del procedimiento (recristalización, lavado) y del secado a 110 °C condujo a un NaATBS de pureza más alta que era adecuado para la preparación de polímeros con un peso molecular alto.

La figura 2 muestra un espectro de HPLC del producto obtenido (A). En el espectro de HPLC se reconoce que los sub-componentes no deseados habían sido reducidos de manera notoria. En particular, los sub-componentes IBSS e IBDSS que eran un obstáculo durante la polimerización del monómero (A), habían sido reducidos a < 100 ppm. Las abscisas del espectro de HPLC muestran el tiempo (0 a 16 minutos), las ordenadas muestran la intensidad.

La figura 3 muestra un espectro de RMN del producto obtenido (A). En el espectro de RMN (500 MHz; 188,52 ppm; 170,52 ppm (s); 133,70 ppm (d); 129,49 ppm (t); 50,75 ppm (t); 54,72 ppm (s); 29,21 ppm (q), se reconoce que el producto obtenido presenta una pureza muy alta. Las abscisas del espectro de RMN muestran el desplazamiento (220 a 0 ppm) así como el tipo de señal (s, d, t o q). Una sal del compuesto (A), purificada de esta manera, es adecuada para la preparación de polímeros de peso molecular alto.

**Ejemplo comparativo 1:** Cristalización de sal sódica del compuesto (A) NaATBS a partir de agua (de manera análoga a la publicación US 6,331,647)

De 440 g una solución de NaATBS al 50 % en agua fueron retirados 100 g de agua a presión reducida e introduciendo aire a la solución de reacción.

Se obtuvo un precipitado viscoso, similar a la miel, el cual pudo separarse es solamente de manera difícil mediante filtración del filtrado. La torta del filtro fue secada a presión reducida a 35 °C. Repitiendo varias veces el procedimiento en total se obtuvieron 224 g de un NaATBS ligeramente contaminado (pureza de 94 %), el cual después de secar se encontraba presente como un sólido amorfo. La fracción en peso de IBSA se encontraba en 0,43 %; por lo tanto, una sal del compuesto (A) obtenida de esta manera no es adecuada para lograr polímeros de un peso molecular alto. La sal del compuesto (A) contenía además 4-5 % en peso de agua de cristalización que tampoco pudo retirarse del sólido mediante secado.

**Ejemplo comparativo 2:** Purificación de sal del compuesto (A) NaATBS mediante cristalización a partir de una solución acuosa con disolventes orgánicos

200 g de una solución de NaATBS aproximadamente al 50 % en agua (estabilizada con 100 ppm de MEHQ, fracción en peso de IBSA de aproximadamente 0,4 %) fueron mezclados con 400 ml de acetona a 20°C mientras se agitaba.

Resultó un precipitado blanco, fino que fue separado de la lejía madre mediante filtración. Después de secar cuidadosamente a 70 °C, el sólido fue analizado mediante HPLC calibrada. Resultó una pureza de NaATBS de 84,8 % en peso con una fracción en peso de IBSA de 3,9 %. Debido a este procedimiento, por lo tanto, aumentó la concentración del sub-componente no deseado IBSA. Por lo tanto, el producto (A) obtenido (NaATBS) es inadecuado para lograr polímeros con alto peso molecular.

La figura 4 muestra un espectro de de HPLC en del producto (A) obtenido. En el espectro de HPLC se reconoce que se encuentran presentes numerosos sub-componentes no deseados tales como, por ejemplo, ter-butilacrilamida, acrilonitrilo, IBSS e IBDSS. Las abscisas del espectro de HPLC muestran el tiempo (0 a 17,5 Minuten), las

ordenadas muestran la intensidad. Por lo tanto, a partir de la polimerización de un producto de este tipo no puede obtenerse un polímero con un peso molecular suficientemente alto.

## REVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de sales de ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A) que comprende los pasos de:
- 5 a) preparar una solución de una sal no purificada del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A) en un disolvente orgánico anhidro (L), usando al menos un componente básico (B), seleccionados del grupo de óxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalinotérreo, hidróxidos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalinotérreo y aminas de la fórmula general (I)
- NR<sup>a</sup> R<sup>b</sup> R<sup>c</sup> (I)
- en la cual los residuos R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup> y R<sup>c</sup> significan independientemente entre sí:
- 10 hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hidroxialquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en donde la proporción molar del compuesto (A) al componente básico (B) se encuentra preferentemente en 1:1 a 1:3,
- b) dado el caso retirar de manera parcial el disolvente orgánico (L) a una presión en el intervalo de 0,1 a 200 kPa (abs),
- 15 c) recuperar la sal suelta del compuesto (A) mediante cristalización o mediante precipitación cambiando la temperatura y/o la presión y/o la concentración de la sal en la solución,
- d) dado el caso secar la sal purificada del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza porque en calidad de disolvente anhidro (L) se emplea un disolvente del grupo: metanol, etanol, propanol, butanol, acetonitrilo, acetona, DMF o una mezcla de al menos dos de estos disolventes.
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza porque en el paso a) se emplea una sal de metal alcalino del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico, principalmente la sal de sodio.
4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, que se caracteriza porque en el paso a) se emplea una sal del ácido acrilamido-2-metilo-propanosulfónico (A) con una amina de la fórmula (I), principalmente una sal de trimetilamonio.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza porque en el paso b) se retira al menos el 50 % en peso del disolvente orgánico (L) a una presión en el intervalo de 0,1 a 50 kPa (abs).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, que se caracteriza porque en el paso b) se retira al menos el 60 % en peso del disolvente orgánico (L) alimentando un gas, principalmente aire.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, que se caracteriza porque en el paso a) en calidad de disolvente (L) se usa un alcohol de C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> anhidro y en el paso c) a partir de una solución alcohólica se recupera la sal purificada gracias a modificaciones en la temperatura.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, que se caracteriza porque en el paso c), de la solución orgánica se recupera la sal purificada mediante modificaciones de la presión.
- 35 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, que se caracteriza porque en el paso c) a partir de la solución orgánica se recupera la sal purificada mediante modificaciones de la concentración y/o mediante la adición de otro componente orgánico (NL).
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, que se caracteriza porque al menos los pasos a) y c) se repiten varias veces.

FIG.1

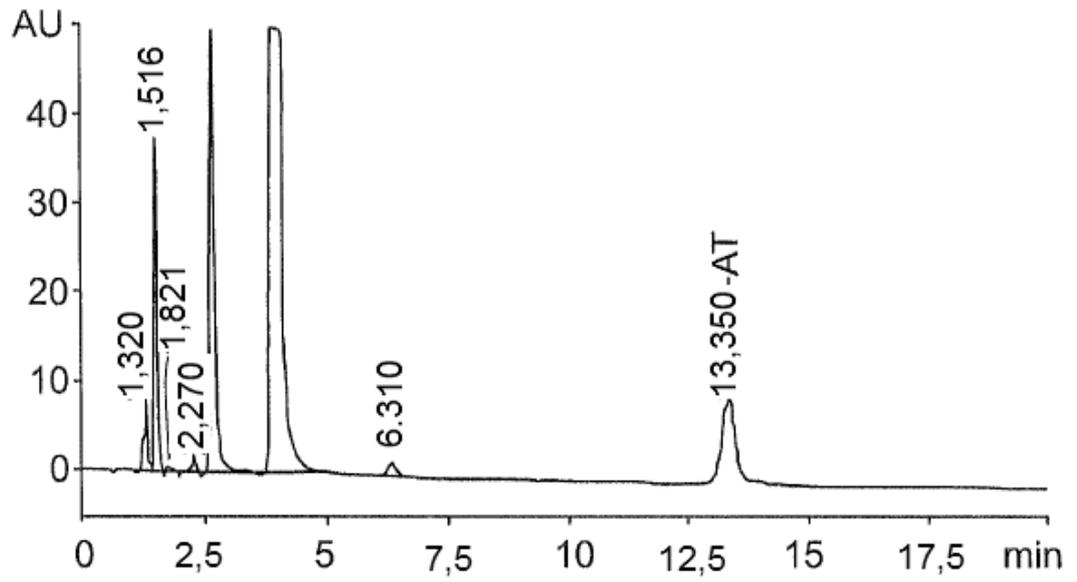


FIG.2

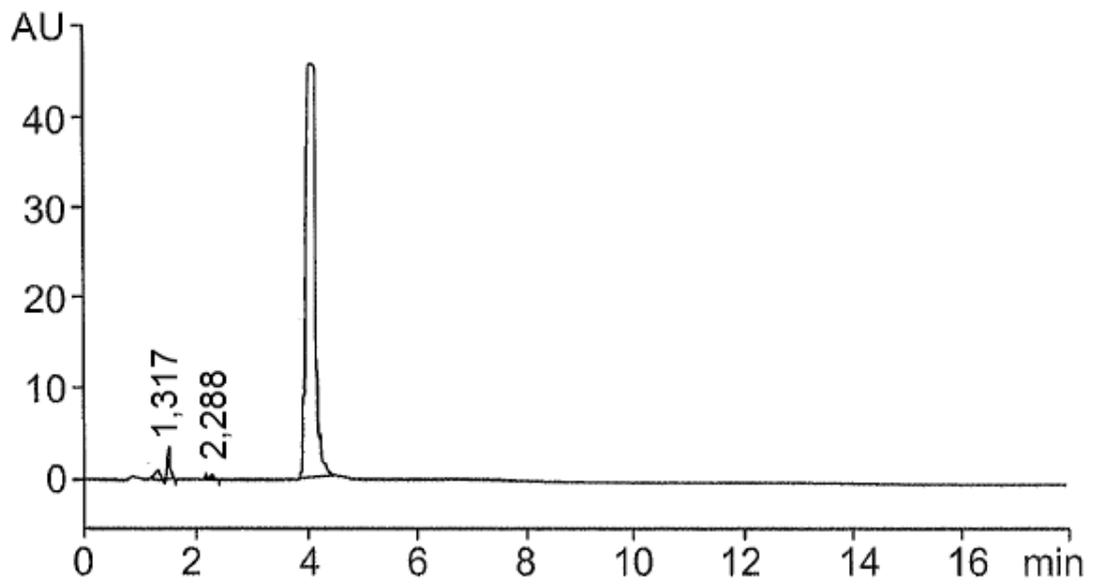


FIG.3

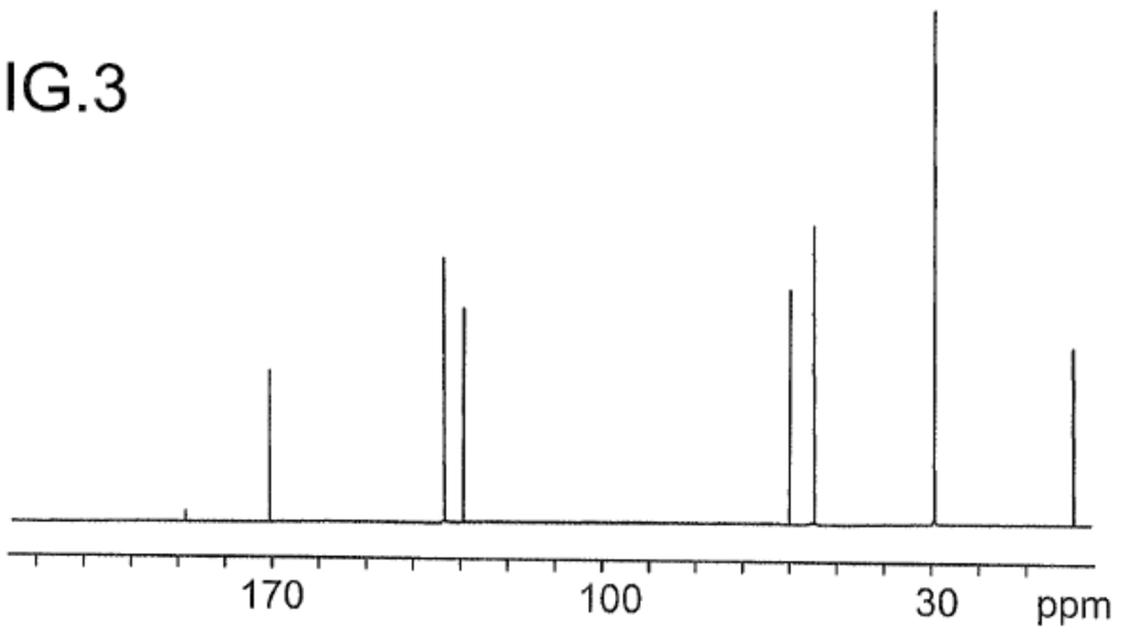


FIG.4

