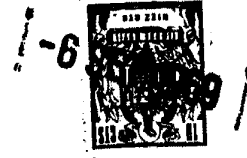


71274

PATENTE DE INVENCION

Your Letter No.1395

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA HOMOPOLIMERIZAR ANHIDRIDO MALEICO

Solicitante: FMC CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 633 Third Avenue, New York, New York, EE.UU. de A.

Esta invención se refiere a un proceso para homopolimerizar anhídridos maleico, itacónico y aconítico.

Es sabido que estos anhídridos pueden homopolimerizarse y los homopolímeros o sus deriva-

5.



6 SET. 1968

dos, v.g., sus sales solubles en agua, han sido utilizados como efectivos aditivos en otros sistemas polimericos, como agentes de tratamiento de textiles y para uso en el tratamiento de superficie de metales.

5. Un proceso para producir homopolimeros de anhídrido maleico y sus derivados está indicado en la Patente de los Estados Unidos 3.359.246, concedida a Jim S. Berry el 19 de diciembre de 1.967. En esta patente el poli (anhídrido maleico) es producido por homopolimerización
10. de anhídrido maleico usando peróxido de acetilo como el iniciador de polimerización. Bajo estas condiciones, se obtiene un homopolimero de anhídrido maleico con rendimientos hasta del 90%. Otros trabajadores en el ramo han descrito la polimerización de anhídrido maleico usando altas presiones como se describe por S.D. Hamann en Aust. J. Chem.,
15. 1967, 20, pp. 605-9. En estas publicaciones es bien reconocido que la homopolimerización de anhídrido maleico es difícil de iniciar y que se requieren técnicas especiales de polimerización para obtener resultados satisfactorios. La misma dificultad es encontrada en la homopolimerización de anhídridos itacónico y aconítico.
- 20.

25. El uso de peróxido de acetilo como iniciador de polimerización, como se describe en la anterior patente de EE.UU. 3.359.246, tiene serios inconvenientes. El peróxido de acetilo es sensible a los impactos y puede detonarse por manipulación ruda o al dejarse caer. Esta es una desventaja seria en virtud de que significa que uno de los ingredientes esenciales debe manipularse con gran cuidado para evitar su detonación. Otro inconveniente es que el
30. peróxido de acetilo, actualmente, es disponible comercial-



mente solo como solución en ftalato dimetilico. El solven-
 te ftalato dimetilico por consiguiente debe agregarse jun-
 to con el peróxido de acetilo al compuesto de anhídrido, y
 el ftalato dimetilico contamina el producto final. Para eli-
 minar el ftalato dimetilico, se requiere un procedimiento
 caro de solvente orgánico para aislar el producto de ftala-
 to dimetilico. Aún cuando esto no es de momento en las pre-
 paraciones en laboratorio a pequeña escala, presenta un
 problema principal para la utilización comercial del proce-
 so.

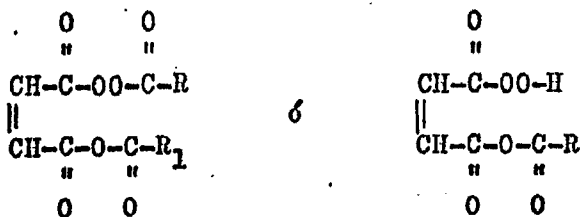
5.
 10.

El uso de altas presiones para iniciar la pdime-
 rización de éstos anhídridos no es deseable en una operación
 comercial, ya que requiere equipo especializado y costoso,
 incrementando por tanto materialmente el costo de capital
 de producción. Como resultado, la técnica necesita un mé-
 todo trabajable y simplificado para homopolimerizar estos
 anhídridos sin usar compuestos peligrosos.

15.

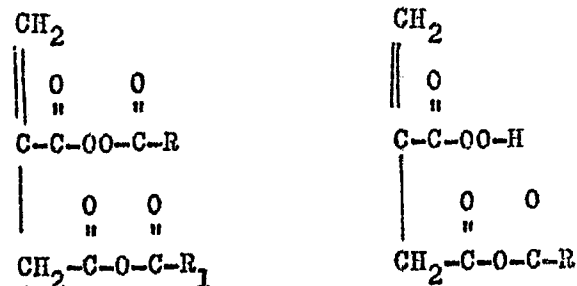
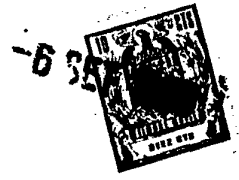
De acuerdo con la presente invención, se prevé
 un proceso para homopolimerizar anhídridos maleico, ita-
 cónico o aconítico que comprende calentar el anhídrido cuan-
 do menos a su punto de fusión en presencia de una cantidad
 iniciadora de un correspondiente peróxido mixto de acilo
 maléico, itacónico o aconítico que (1) en el caso del anhí-
 drido maléico tiene la fórmula:

20.

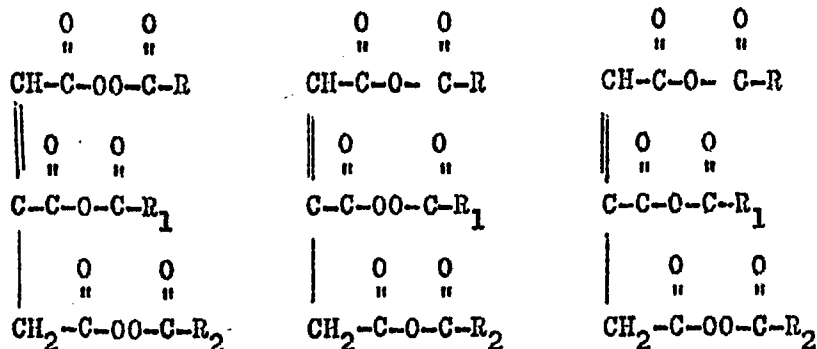


25.

y (2) en el caso del anhídrido itacónico tiene la fórmula:



y (3) en el caso del anhídrido aconítico tiene la fórmula:



en donde R, R₁ y R₂ son grupos alifáticos o cicloalifáticos de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, grupos que son insustituídos o sustituidos con halógeno, nitro, ciano, metoxi o etoxi.

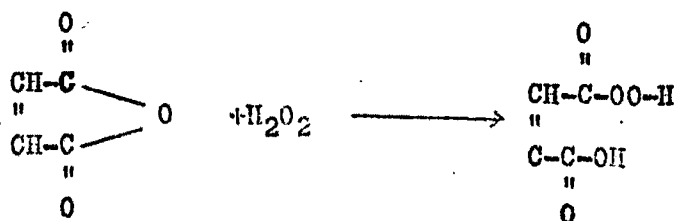
5.

Al realizar la presente invención, el iniciador peróxido mixto de acilo maleico, itacónico o aconítico, se prepara en primer lugar. Un método preferido es como sigue: El anhídrido se funde primero, ya sea en la presencia o en la ausencia de un solvente. Luego se agrega peróxido de hidrogeno al anhídrido fundido. El peróxido reacciona inmediatamente con el anhídrido para formar un perácido correspondiente con rendimientos sustancialmente cuantitativos.

10.

Esta reacción está indicada en la ecuación siguiente para el anhídrido maleico:

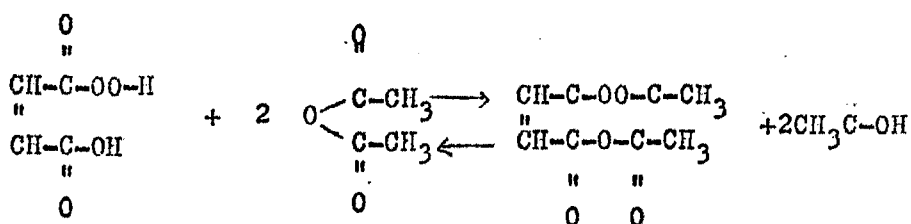
15.





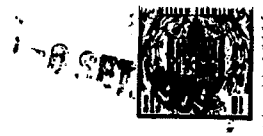
Al perácido se le agrega luego un agente oscilador, normalmente un anhídrido de ácido carboxílico. El agente acilador reacciona con el perácido para formar un peróxido mixto de acilo maleico, itaconico o aconítico.

5. Una reacción típica usando anhídrido acético como agente acilador y ácido permaleico se indica a continuación.



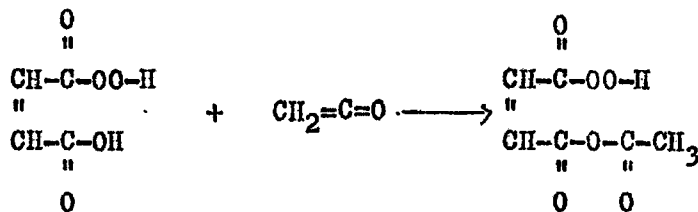
- Otros anhídridos de ácido carboxílico que pueden usarse como agentes aciladores incluyen anhídridos de ácido carboxílico propiónico, hexanoico y ciclohexano. Los anhídridos de ácido carboxílico, no simétricos, v.g., mixtos, pueden usarse asimismo. Estos incluyen anhídrido fórmico-acético y anhídrido benzoico-acético, anhídrido propiónico acético y anhídrido ciclohexano carboxílico-acético.
10. Los anhídridos de ácido carboxílico útiles como agentes aciladores pueden ser insustituídos o sustituidos con grupos tales como grupos de halógenos, nitro, ciano, metoxi o etoxi. Los compuestos sustituidos pueden incluir anhídridos de ácidos trifluor acético, tricloroacético, monocloro acético, p-nitrobenzoico, cianobenzoico y metoxibenzoico.
15. Adicionalmente, los grupos fenilo en los agentes aciladores pueden sustituirse con grupos alifáticos inferiores que tienen desde 1 a 6 átomos de carbono, v.g., anhídrido isopropilbenzoico-acético.
- 20.

- El centeno puede asimismo usarse como agente acilador en proporciones suficientes para dar una o dos mo-
- 25.

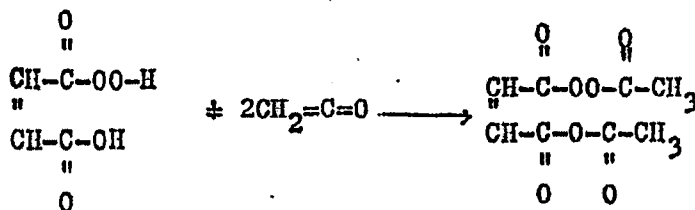


les de ceteno por mol de un perácido maleico o itacónico y una a tres moles por mol de un perácido aconítico. Por ejemplo, cuando se usa un mol de ceteno por mol de ácido permaleico, se obtiene un producto monoacetilado, que sirve como el iniciador para la homopolimerización del anhídrido maleico. Esta reacción se muestra a continuación:

5.



Dos moles de ceteno darán un producto diacetilado como se muestra a continuación:



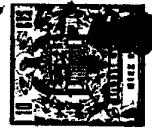
10. Al realizar la polimerización de anhídrido maleico, itacónico o aconítico, el anhídrido se funde en presencia del correspondiente peróxido mixto de acilo maleico, itacónico o aconítico y la reacción puede tener lugar a una temperatura comprendida entre 65° y 95°C. Para el anhídrido maleico, entre 70° y 100°C para el anhídrido itacónico y entre 80° y 110°C para el anhídrido aconítico. En virtud de que la reacción es exotérmica, al menos durante el periodo de iniciación, deben usarse medios de intercambio de calor para mantener la temperatura dentro de los límites deseados. Usualmente la polimerización se completa dentro de 4 a 6 horas.
- 15.
- 20.



La reacción de polimerización puede realizarse sin un solvente o, alternativamente, la reacción puede realizarse en presencia de un solvente apropiado que no sea reactivo con los iniciadores de peróxido, con el anhídrido o con el producto polimerizado final. Entre los solventes apropiados pueden citarse benceno, clorobenceno, O-diclorobenceno y los acetatos de alquilo tal como acetato de butilo y acetato de isopropilo.

Al realizar la presente reacción de polimerización, el peróxido mixto debe estar presente en cantidades iniciadoras. Normalmente, cantidades tan bajas como aproximadamente 2% en peso del peróxido mixto, basado en el peso del anhídrido maleico, itacónico o aconítico presente, son suficientes para iniciar la reacción. Sin embargo, pueden usarse cantidades mayores y, de hecho, son deseables para asegurar la fácil iniciación de la reacción de polimerización. Obviamente, la cantidad iniciadora exacta del peróxido mixto variará, dependiendo del grupo acilo que se emplee al formar el peróxido.

Un procedimiento de la presente invención es agregar la cantidad deseada de anhídrido para reacción a un recipiente, con o sin solvente, calentarlo a la temperatura de reacción y subsecuentemente agregar peróxido de hidrógeno en cantidades suficientes para reaccionar con una parte del anhídrido. Normalmente, la cantidad de peróxido de hidrógeno usada es al menos de 0,5% aproximadamente en peso del material de partida anhídrido. Obviamente, pueden emplearse asimismo cantidades superiores de peróxido de hidrógeno pero usualmente no más del 2%. El peróxido de hidrógeno agregado, reacciona después con

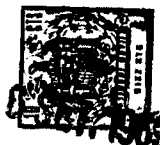


una cantidad estequiométrica del anhídrido para formar el perácido sin afectar el anhídrido restante. El perácido resultante formado no actúa como un iniciador de polimerización por sí, ni reacciona con el anhídrido restante. Cuando menos se agrega después la cantidad estequiométrica de un agente acilador requerida para reaccionar con el perácido y normalmente un ligero exceso, a la mezcla de reacción. El agente acilador reacciona con el perácido para formar el peróxido mixto de acilo maleico, itacónico o aconítico. Posteriormente, el peróxido mixto inicia la homopolimerización del anhídrido.

Cuando se polimeriza anhídrido maleico, el producto puede tener un peso molecular que va desde 500 a 50,000. Sin embargo, el poli(anhídrido maleico) normalmente tiene un peso molecular que va desde aproximadamente 3.000 a 7,000. Cuando se polimeriza anhídrido itacónico o aconítico el peso molecular del producto puede tener un peso molecular que va desde 350 a 1,500.000.

La purificación del anhídrido polimerizado es fácilmente lograda al destilar el producto resultante bajo presión reducida para eliminar los volátiles. Entre los volátiles eliminados están los ácidos que corresponden a los agentes aciladores empleados al producir los peróxidos mixtos usados como iniciadores de polimerización. Los anhídridos polimerizados producidos por la invención son fácilmente solubles en solventes no reactivos tal como agua, acetona, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, acetatos de alquilo, metiletilicetona y dioxano.

Cuando los productos de anhídrido polimerizado son disueltos en agua, se convierten en los poliácidos co-



- respondientes. Las sales metálicas de los poliacidos resultantes pueden producirse por reacciones de conversión ácido-sal bien conocidas. Un método sencillo para producir estas sales se realiza al disolver el polianhidrido en agua a 100°C. aproximadamente, neutralizar el poliacido acuoso resultante con una solución alcalina, v.g. NaOH, hasta un pH de 10,0 y calentar la solución resultante por un periodo de 3 a 4 horas. Al reajustarse el pH a 10,0 aproximadamente, se obtiene una sal de metal alcalino sólida que puede recuperarse al separar el agua.

Ejemplo 1

Tanda A - Proceso de la Invención

- En un matraz de reacción de un litro y tres cuellos, provisto con un agitador de laboratorio y un condensador, se colocaron 650g de anhídrido maleico. El matraz fue calentado en un baño de agua caliente a una temperatura, de 65°C hasta que todo el anhídrido maléico se había fundido. Se puso a funcionar el agitador y 7,0 g de peróxido de hidrógeno al 90% fue agregado a gotas durante un lapso de 5 minutos. La mezcla de reacción fue mantenida a 65-75°C durante 10 minutos mas y luego 100 g de anhídrido acético fue agregado. Poco tiempo después, se dió comienzo a una reacción de polimerización que fue exotermica y se usó un baño de agua fria rodeando al matraz de reacción para mantener la temperatura de la mezcla de reacción en 75-95°C. Después de reaccionar la mezcla durante 2 horas aproximadamente, la proporción de polimerización disminuyó, y tuvo que agregarse agua caliente al baño para mantener la temperatura de la mezcla de reacción a 75-95°C por un lapso adicional de 2-3 horas hasta terminarse la



polimerización. Posteriormente, el matraz de reacción fue conectado a un sistema de vacío y la parte principal del ácido acético, producto derivado, fue eliminado por destilación bajo presión reducida. La destilación fue detenida cuando la mezcla de reacción se hizo muy viscosa.

5. El producto crudo viscoso se disolvió luego en aproximadamente 2 litros de agua caliente. La adición de agua al polímero de anhídrido maleico hidroliza los grupos anhídrido en ácido polimaleico. La mezcla subsecuente fue colocada en un matraz y el agua fue separada bajo presión reducida para dar 693 g de ácido polimaleico crudo. El rendimiento fue 90% del teórico, basado en la alimentación de anhídrido maleico.

10.

Tanda B - Proceso en el que el anhídrido acilo es omitido

15. Se repitió el mismo procedimiento indicado en la tanda A, con excepción de que fue omitido el anhídrido acético (100 g). Después de mantener la mezcla de reacción durante 6 horas a 75-95°C, no se obtuvo polimerización. Aproximadamente el 95% del anhídrido maleico, reactivo de partida, fue recuperado sin reaccionar.

20.

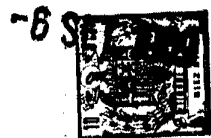
Este ejemplo demuestra la incapacidad del ácido permaleico, formado por reacción del peróxido de hidrógeno agregado y una parte del anhídrido maleico, de iniciar la polimerización del anhídrido maleico.

25.

Ejemplo 2

Se repitió el proceso de la Tanda A del ejemplo 1 con excepción de que se usaron 150 g de anhídrido de ácido propiónico en lugar de los 100 g de anhídrido acético. El rendimiento de ácido polimaléico fue de 87% del teórico, basado en el anhídrido maleico alimentado.

30.



Ejemplo 3

5. Se repitió el proceso de la Tanda A del ejemplo 1, con excepción de que se usaron 150 g de anhídrido benzoico en lugar de los 100 g de anhídrido acético. El rendimiento de ácido polimaléico fue de 75% del teórico, basado en la alimentación del anhídrido maleico.

Ejemplo 4

10. Se repitió el proceso de la tanda A del ejemplo 1, con excepción de que se usaron 150 g de anhídrido de ácido ciclohexano carboxílico en lugar de los 100 g de anhídrido acético. El rendimiento de ácido polimaléico fue de 74% del teórico, basado en el anhídrido maléico alimentado.

Ejemplo 5

15. Se repitió el proceso de la tanda A del Ejemplo 1, con excepción de que se usaron 150 g de anhídrido tricloroacético en lugar de los 100 g de anhídrido acético. El rendimiento de ácido polimaléico fue de 92% del teórico, basado en el anhídrido maléico alimentado.

Ejemplo 6

20. Se repitió el proceso de la Tanda A del Ejemplo 1, con excepción de que se usaron 100 g de anhídrido trifluoroacético en lugar de los 100 g de anhídrido acético. En esta tanda, la temperatura de la mezcla se mantuvo a
25. 60-65°C durante los primeros 15 minutos después de la adición del anhídrido trifluoroacético. Este anhídrido, con un punto de ebullición de 42°C, comenzó a hervir y condensarse en el condensador y reciclar al matraz durante la iniciación de la reacción. Después de haber reaccionado todo el
30. anhídrido trifluoroacético, no se formó condensado alguno en



el condensador. Posteriormente, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 75-95°C. Después de 6 horas de reacción, el rendimiento del ácido polimaléico recuperado, basado en el anhídrido maléico como reactivo, fue de 91% del teórico.

5.

Ejemplo 7

Tanda A - Proceso de la Invención usando Ceteno

Un matraz de reacción de un litro y con tres cuellos, provisto con un agitador de laboratorio y un condensador, similar al usado en el Ejemplo 1, fue cargado con 650 g de anhídrido maléico. El matraz fue calentado en un baño de agua caliente hasta que la temperatura del anhídrido maléico se encontraba en 65°C aproximadamente y se había fundido por completo. El agitador fue luego activado, y se agregaron 7,0 g de H₂O₂ al 90%. La mezcla de reacción fue mantenida a 65-75°C durante 10 minutos mas y luego se agregaron 16 g de ceteno gaseoso al recipiente. El gas de ceteno fué producido por pirólisis de acetona como se describe con detalle en J. Org. Chem. 5, 122 (1940). El ceteno gaseoso fue introducido por un tubo de entrada de vidrio de 6 mm. a una velocidad de paso de 0,01 mol/minuto por 38 minutos. El nitrógeno fue burbujeado a través de la mezcla de reacción para eliminar metano gaseoso del matraz que es producido como producto derivado durante la pirólisis de la acetona. La mezcla de reacción se mantuvo luego a 75-95°C por 5 horas. El producto fue aislado de la misma manera que la indicado en el Ejemplo 1, y fueron recuperados 680 g de ácido polimaléico crudo. El rendimiento fue 88,4% del teórico, basado en el anhídrido maléico alimentado.

10.

15.

20.

25.

30.



Tanda B - Proceso de la Invención usando Ceteno

5. El proceso de la Tanda A fue repetido, con excepción de que se usaron 8,0 g de ceteno en lugar de los 16 g. La polimerización prosiguió suavemente, dando un rendimiento de 88% del ácido polimaléico, basado en el anhídrido maléico alimentado.

Tanda C - Proceso en que fue omitido el Ceteno

10. El proceso de la Tanda A fue repetido, con excepción de que fue omitido el ceteno. No tuvo lugar polimerización alguna. Aproximadamente 95% del material de partida, anhídrido maléico, fue recuperado sin reaccionar. El ácido permaléico producido in situ no inició la polimerización del anhídrido.

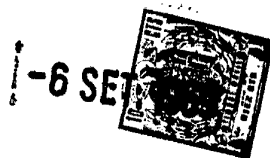
Ejemplo 8

15. Varios anhídridos de ácido carboxílico mixtos fueron preparados al reaccionar los ácidos carboxílicos correspondientes con ceteno como se describe con detalle por R. E. Dunbar y F.C. Garven en Journal of American Chemical Society, 77, pp. 4161-2, 1955

20. Los anhídridos carboxílico-acético mixtos fueron agregados en lugar del anhídrido acético como agente acilador siguiendo el procedimiento indicado en la Tanda A del Ejemplo 1. Los resultados están indicados en la Tabla I.

Tabla I

25;	<u>Anhídrido Mixto Agente Acilador</u>	<u>Gramos usados</u>	<u>Gramos Acido Polimaléico Obtenido</u>	<u>% rendi- miento</u>
	Benzoico-acético	150	620	80.5
	Fórmico-acético	100	605	78.7
	Tricloroacético-acético	150	696	90.4
	m-clorobenzoico-acético	150	676	87.8
	Ciclohexilcarboxílico-acético	150	610	79.2



Ejemplo 9

Tanda A - Proceso de la Invención

- En un matraz de reacción de 100 ml. y con tres cuellos, equipado con agitador de laboratorio y un condensador, fueron colocados 25 g de anhídrido itacónico. El
5. matraz fue calentado en un baño de agua caliente a una temperatura de 70-80°C hasta que se había fundido todo el anhídrido itacónico. Se hizo funcionar el agitador y fueron agregadas 10 gotas de peróxido de hidrógeno al 90% durante
10. un lapso de 5 minutos. La mezcla de reacción fue mantenida a 75-80°C durante 30 minutos más y luego fueron agregados 5 ml de anhídrido acético. Poco tiempo después, comenzó una reacción de polimerización que fue exotérmica, y se usó un baño de agua fría rodeando el matraz de reacción para
15. mantener la temperatura de la reacción para mantener la temperatura de la reacción a 95-110°C. Después de reaccionar la mezcla durante minutos aproximadamente, la velocidad de polimerización disminuyó y tuvo que agregarse agua caliente al baño para mantener la temperatura de la mezcla de reacción en aproximadamente 100°C durante 2 horas más hasta
20. terminarse la polimerización. Luego fue agregada agua caliente para disolver la mezcla de reacción. Posteriormente, el matraz de reacción fue conectado a un sistema de vacío y la parte principal del producto derivado de ácido acético y el agua fueron eliminados por destilación bajo presión
25. reducida. La adición del agua al polímero de anhídrido itacónico hidroliza los grupos de anhídrido en ácido poliitacónico. Se recuperó un sólido color amarillo pálido que pesaba 28 g y se identificó como ácido poli-itacónico. El
30. rendimiento fue 96,6% del teórico, basado en el anhídrido



itacónico alimentado.

Tanda B - Proceso en que es omitido el Anhídrido Acilo

5. El mismo procedimiento fue repetido como se indica en la Tanda A, con excepción de que fue omitido el anhídrido acético. Después de mantener la mezcla de reacción por 6 horas a 95°C, no se obtuvo polimerización alguna. Aproximadamente 95% del anhídrido itacónico, reactivo de partida, fue recuperado sin reaccionar.

10. Este ejemplo demuestra la incapacidad del ácido peritacónico, formado por reacción del peróxido de hidrógeno agregado y una parte del anhídrido itacónico, de iniciar la polimerización del anhídrido itacónico.

Ejemplo 10

15. Se repitió el proceso de la Tanda A del Ejemplo 9, con excepción de que en lugar del anhídrido acético, se usaron cantidades equivalentes de los anhídridos de ácido indicados en la Tabla II. El rendimiento de ácido poli-itacónico, basado en el anhídrido itacónico alimentado, se indica asimismo en la Tabla II.

Tabla II

<u>Anhídrido de Acido</u>	<u>% Rendimiento Acido Poli-itacónico</u>
Anhídrido de ácido propiónico	94,3
Anhídrido de ácido benzóico	91,0
Anhídrido de ácido de anhídrido ciclohexano	92,0
20. Anhídrido tricloroacético	97,0
25. Anhídrido trifluoroacético	97,0

Ejemplo 11

Proceso de la Invención usando Ceteno

30. Tanda A - Un matraz de reacción de 100 ml con tres cuellos, provisto con un agitador de laboratorio y

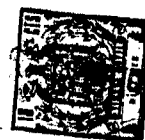


- un condensador, similar al usado en la Tanda A del Ejemplo 1, fue cargado con 70 g de anhídrido itacónico. El matraz fue calentado en un baño de agua caliente hasta que la temperatura del anhídrido itacónico estaba en 75°C aproximadamente y se había fundido por completo. El agitador fue luego activado y se agregó 1,0 de H₂O₂ al 90%. La mezcla de reacción fue mantenida a 75°C durante 10 minutos más y 2,5 g de ceteno gaseoso fueron luego agregados al recipiente. El ceteno gaseoso fue producido por pirolisis de acetona como se describe con detalle en J.Org. Chem. 5, 122 (1940). El ceteno gaseoso fue introducido a través de un tubo de entrada de vidrio de 6 mm. a una velocidad de flujo de 0,01 mol/minuto por 6 minutos. La mezcla de reacción fue agitada por 5 minutos adicionales y luego fue burbujeado nitrógeno a través de ellas para eliminar el metano gaseoso del matraz que es producido como producto derivado durante la pirolisis de la acetona. La mezcla de reacción fue mantenida en 75-100°C por 3 horas. El producto fue aislado de la misma manera que la indicada en la Tanda A del Ejemplo 1 y se recuperaron 78 g de ácido poli-itacónico crudo. El rendimiento fue 96% del teórico, basado en la alimentación de itacónico.

5.
10.
15.
20.
- Tanda B - Se repitió el proceso de la Tanda A con excepción de que fueron usados 1,3 g de ceteno en lugar de 2,5 g. La polimerización prosiguió suavemente, dando un rendimiento de 94% de ácido poli-itacónico, basado en la alimentación de itacónico.

Ejemplo 12

25.
30.
- Varias mezclas de anhídrido de ácido carboxílico fueron preparados al reaccionar los correspondientes ácidos carboxílicos con ceteno como se describe con detalle



por R.E. Dunbar y F.C. Garven en Journal of the American Chemical Society, 77, pp. 4161-2, 1955. Estos anhídridos mixtos carboxílico-acético se agregaron en lugar del anhídrido acético como el agente acilador siguiente el procedimiento indicado en la Tabla A del Ejemplo 9. Los resultados están indicados en la Tabla III.

5.

Tabla III

	<u>Agente Acilador Anhídrido Mixto</u>	<u>Gramos Usados</u>	<u>Gramos Acido Poli-itacóni- co Obtenido</u>	<u>% Rendi- miento</u>
10.	benzónico-acético	5,0	26,2	90
	fórmico-acético	4,0	22,0	76
	tricloroacético-acético	8,0	27,0	93
	m-clorobenzónico-acético	8,0	25,0	86
	ciclohexilcarboxílico-acético	7,0	25,6	88

15.

Ejemplo 13

Tanda A - Proceso de la Invención

En un matraz de reacción de 100 ml. con tres cuellos, equipado con un agitador de laboratorio y un condensador, fueron colocados 25 g de anhídrido aconítico. El matraz fue calentado en un baño de agua caliente a una temperatura de 80-85°C hasta que se fundió el anhídrido aconítico. El agitador fue luego puesto a funcionar y se agregaron 5 gotas de peróxido de hidrógeno al 90% durante un lapso de 5 minutos. La mezcla de reacción fue mantenida a 80-85°C durante 30 minutos más y luego se agregaron 3 ml. de anhídrido acético. Poco tiempo después comenzó una reacción de polimerización que fué exotérmica, y se usó un baño de agua fría rodeando el matraz de reacción para mantener la temperatura de la mezcla de reacción a 90-110°C. Después de reaccionar la mezcla durante 25 minutos aproximadamente,

20.
25.
30.



- la velocidad de polimerización disminuyó, y se tuvo que agregar agua caliente al baño para mantener la temperatura de la mezcla de reacción en 100°C., aproximadamente durante 3-4 horas más hasta terminar la polimerización. Luego se
5. agregó agua caliente para disolver la mezcla de reacción. Posteriormente, el matraz de reacción fue conectado a un sistema de vacío y la parte principal del ácido acético, producto derivado, y el agua fueron eliminados por destilación bajo presión reducida. La adición de agua al polímero
10. de anhídrido aconítico hidroliza a los grupos de anhídrido en ácido poliaconítico. Se recuperó un sólido color amarillo pálido que pesa 28 g, e identificado como ácido poliaconítico. El rendimiento fue 96% de lo teórico, basado en el anhídrido aconítico alimentado.

15. Tanda B - Proceso en el que se omite el Anhídrido Acilo

- Se repitió el mismo procedimiento que el indicado en la Tanda A con excepción de que fue omitido el anhídrido acético. Después de mantener la mezcla de reacción durante 6 horas a 95°C, no se obtuvo polimerización alguna.
20. Aproximadamente 90% del reactivo de partida, anhídrido aconítico, fue recuperado sin reaccionar.

- Este ejemplo demuestra la incapacidad del ácido per-aconítico, formado por reacción del peróxido de hidrógeno agregado y una parte del anhídrido aconítico, de iniciar la polimerización del anhídrido aconítico.
- 25.

Ejemplo 14

- Se repitió el proceso de la Tanda A del Ejemplo 13 con excepción de que en lugar del anhídrido acético, fueron usadas cantidades equivalentes de los anhídridos de ácido indicados en la Tabla IV. El rendimiento de ácido
- 30.



poli-acnítico se indica asimismo en la Tabla IV, basado en el anhídrido alimentado.

Tabla IV

	<u>Anhídrido de Acido</u>	<u>% Rendimiento de Acido & Poliacnítico</u>
5.	anhídrido de ácido propiónico	91
	anhídrido de ácido benzóico	87
	anhídrido de ácido ciclohexano carboxílico	88
	anhídrido tricloroacético	94
10.	anhídrido trifluoroacético	95

Ejemplo 15

Proceso de la Invencion usando Ceteno

15. Tanda A - Un matraz de reacción de 100 ml., con tres cuellos, equipado con un agitador de laboratorio y un condensador, similar al usado en la Tanda A del Ejemplo 13, se cargó con 75 g de anhídrido acnítico. El matraz fue calentado en un baño de agua caliente hasta que la temperatura del anhídrido acnítico era de 80°C aproximadamente y se había fundido por completo. El agitador fue luego activado y se agregó 1,0 g de H₂O₂ al 90%. La mezcla de reacción fue mantenida en 80-85°C durante 10 minutos más y 3,7 g de ceteno gaseoso se agregaron luego al recipiente. El ceteno gaseoso fue producido por pirólisis de acetona como se describe con detalle en J.Org. Chem. 5, 122 (1940). El ceteno gaseoso fue introducido a través de un tubo de entrada de vidrio de 6 mm a una velocidad de flujo de 0,01 mol/minuto durante 9 minutos. La mezcla de reacción fue agitada durante 5 minutos y se burbujeó nitrógeno a través de la misma para eliminar metano gaseoso del matraz que es producido como producto derivado durante la pirolisis de la acetona.

20.

25.

30.



La mezcla de reacción fue mantenida en 80-100°C durante 4 horas. El producto fue aislado de la misma manera que la indicada en la Tanda A del Ejemplo 13 y fueron recuperados 80 g de ácido poliacrónico. El rendimiento fué 92,5% del teórico, basado en el anhídrido acrílico alimentado.

5.

Tanda B - Se repitió el proceso de la Tanda A con excepción de que se usaron 2,0 g de ceteno en lugar de 3,7 g. La polimerización prosiguió suavemente, dando un rendimiento de 86% de ácido poliacrónico, basado en el anhídrido acrílico alimentado.

10.

Ejemplo 16

Varias mezclas de anhídridos de ácido carboxílico fueron preparadas al reaccionar los ácidos carboxílicos correspondientes con ceteno como se describe con detalle por R.E. Dunbar y F.C. Garven en Journal of the American Chemical Society, 77, pp. 4161-2, 1955. Estos anhídridos mixtos carboxílico-acético fueron agregados en lugar del anhídrido acético como el agente acilador siguiendo el procedimiento indicado en la Tanda A del Ejemplo 13. Los resultados están indicados en la Tabla V

15.

20.

Tabla V

	<u>Agente Acilador Anhídrido Mixto</u>	<u>Gramos Usados</u>	<u>Gramos Acido Poliacrónico Obtenido</u>	<u>% Rendimiento</u>
25.	benzónico-acético	4,0	26,0	90
	fórmico-acético	3,0	21,0	73
	tricloroacético-acético	6,0	27,0	94
	m-clorobenzónico-acético	6,0	24,0	84
30.	ciclohexilcarboxílico acético	6,0	23,0	80



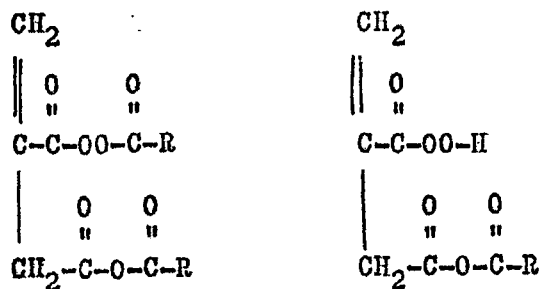
N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sustancialmente sus principios fundamentales.
5. También ha de señalarse que la presente invención corresponde a tres solicitudes de patente presentadas en Norteamérica con fecha y números siguientes: 758.678, 758.669 y 758.670, todas de 10 de septiembre de 1.968, acogiéndose por lo tanto a los beneficios establecidos en los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimiento para homopolimerizar anhídrido maleico, caracterizándose por lo siguiente:
10. 15.

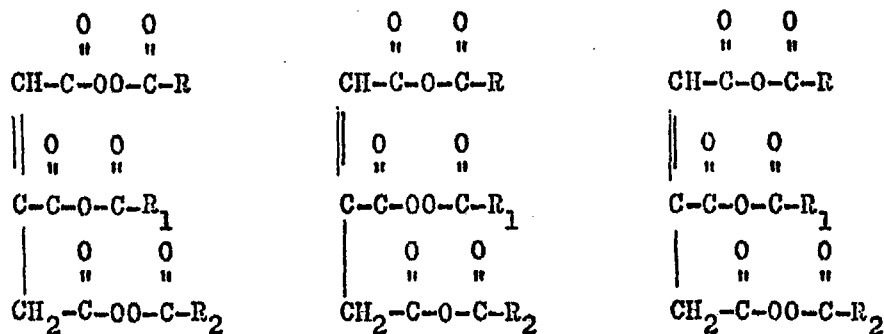
- 1.- Procedimiento para homopolimerizar anhídrido maleico, itacónico o aconítico, caracterizado en que el anhídrido es calentado hasta al menos su punto de fusión en la presencia de una cantidad iniciadora de un correspondiente peróxido mixto de acilo maléico, itacónico o aconítico que (1) en el caso del anhídrido maléico tiene la fórmula:
- 20.



y (2) en el caso del anhídrido itacónico tiene la fórmula:



y (3) en el caso del anhídrido aconítico tiene la fórmula:



en las que R, R₁ y R₂ son grupos alifáticos o cicloalifáticos de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo, grupos que son insustituídos o sustituidos con grupos halógeno, nitró, ciano, metoxi, ó etoxi.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el anhídrido maleico se homopolimeriza a temperaturas entre 65° y 95°C en presencia de cuando menos 2% aproximadamente en peso del peróxido mixto de acilomaléico.

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el anhídrido maleico se funde a una temperatura de al menos 65°C aproximadamente, desde 0,5 a 2% por peso aproximadamente del peróxido de hidrógeno se agrega al anhídrido maléico, posteriormente cetano o un anhídrido acilo que corresponde al peróxido mixto de acilomaléico deseado que sea formado se agrega, y el anhídrido

15.



maléico restante se calienta en presencia de peróxido de acilo-maléico formado a una temperatura entre 65° y 75°C para formar anhídrido polimaléico.

5. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el anhídrido polimaléico se reacciona con agua para formar ácido polimaléico.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el anhídrido, itacónico se homopolimeriza a temperaturas entre 70° y 100°C en presencia de cuando menos 2% por peso del peróxido mixto de acilo-itacónico.

15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el anhídrido itacónico se funde a una temperatura de al menos 70°C aproximadamente, desde 0,5 a 2% en peso aproximadamente del peróxido de hidrógeno se agrega al anhídrido itacónico, posteriormente se agrega ceteno o un anhídrido de acilo que corresponde al peróxido mixto de acilo-itacónico deseado que sea formado, y el anhídrido itacónico restante se calienta en presencia del peróxido de acilo-itacónico formado a una temperatura
20. entre 75° y 100°C para formar anhídrido poli-itacónico.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el anhídrido poli-itacónico se reacciona con agua para formar ácido poli-itacónico.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se homopolimeriza anhídrido aconítico a temperaturas entre 80° y 110°C en presencia de al menos 2% en peso del peróxido mixto de acilo-aconítico.

30. 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, caracterizado porque el anhídrido aconítico se funde a una temperatura de al menos 80°C aproximadamente, de 0,5 a 2%

6 SET



5. en peso aproximadamente de peróxido de hidrógeno se agrega al anhídrido aconítico, posteriormente se agrega ceteno o un anhídrido de acilo que corresponde a este peróxido mixto de acilo-aconítico deseado que sea formado, y el anhídrido aconítico restante es calentado en la presencia del peróxido de acil-aconítico formado a una temperatura entre 80° y 110° C para formar anhídrido poliaconítico.

10. 10.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el anhídrido poliaconítico se reacciona con agua para formar ácido poliaconítico.

11.- Procedimiento para homopolimerizar anhídrido maleico, tal y como queda descrito sustancialmente en la presente Memoria.

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

Madrid,

6 SET. 1969

EMC CORPORATION,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
F. Hernández Ruiz