

384088

384088

PATENTE DE INVENCION

Your Letter Nº 1415

SECCION	
CATEGORIA	
CLASIFICACION	C-08
SUBCLASE	F



Memoria Descriptiva

sobre:

384088

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI(ACIDO MALEICO)

Solicitante:

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

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la preparación de poli(ácido maléico) de color claro.

5. Para los expertos en la técnica ya son bien conocidos ciertos métodos recientemente desarrollados



- 2 384088

5. para la homopolimerización de anhídrido maleico. Un método típico puede encontrarse en la patente USA Nº 3.359.246, concedida el 19 de diciembre de 1967, en la cual el procedimiento de homopolimerización implica la reacción de un fundido de anhídrido maleico en presencia de un iniciador de peróxido de acetilo.

10. El homopolímero de anhídrido así como el poli(ácido maleico), el cual puede prepararse fácilmente a partir de aquel, son útiles en una amplia variedad de aplicaciones tales como, por ejemplo, aditivos detergentes, agentes de superficie activa y productos químicos para la industria textil. Sin embargo, desafortunadamente, los productos poliméricos producidos, hasta el presente, han exhibido una coloración oscura indeseable que ha probado ser un detrimento decidido para su empleo en aplicaciones textiles y detergentes, y similares. Por consiguiente, los productos poliméricos de color oscuro han resultado indeseables para su empleo en aplicaciones en las que, por otra parte, los mismos exhiben unas características excelentes de realización.

20. Se han efectuado, con solamente un éxito parcial, diversos intentos para remediar estas últimas dificultades, sometiendo a los polímeros a una purificación y/o blanqueo extensivos. Así, los procedimientos de purificación son incapaces de efectuar una eliminación total de la coloración. La utilización de agentes de blanqueo, tales como peróxidos y bisulfitos, solo ha sido parcialmente efectiva, y en adición, ha resultado ser un procedimiento anti-económico.

25. De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la homopolimerización de
30. anhídrido maleico en presencia de cualquier iniciador de ra-

384088



- dicales libres de peróxido de acil maleilo y un compuesto de ácido bórico, con lo que el poli(ácido maleico), el cual se recupera eventualmente, es desprovisto sustancialmente de la coloración oscura que es inherente en el poli(ácido maleico)
5. preparado por los métodos de la técnica anterior. Adicionalmente, este nuevo procedimiento de reacción produce poli(ácido maleico) en altos rendimientos sin que tenga ningún efecto adverso sobre las propiedades del producto polimérico. El color claro del poli(ácido maleico) permite al mismo que sea
10. utilizado en una variedad de aplicaciones para las cuales aquel era inadecuado anteriormente debido a su color oscuro.

- En resumen, el nuevo procedimiento de esta invención comprende (1) homopolimerizar, a temperaturas elevadas, anhídrido maleico, en presencia de un iniciador de radicales libres de peróxido de acil maleilo y un compuesto de
15. ácido bórico y, ulteriormente, (2) hidrolizar el poli(anhídrido maleico) resultante.

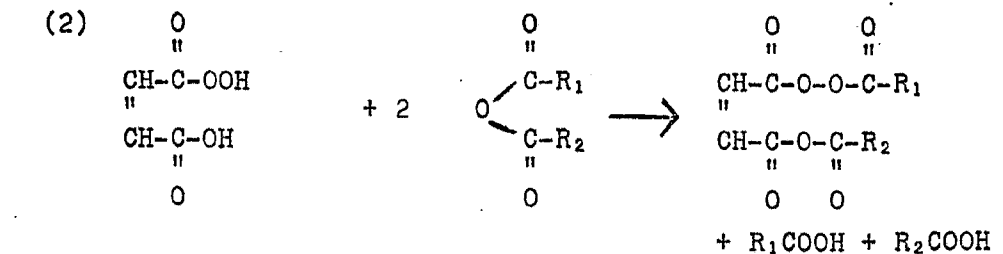
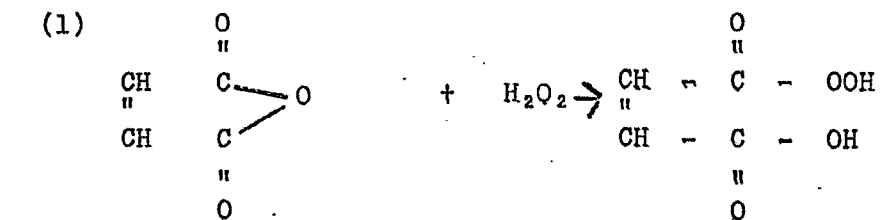
- El iniciador de radicales libres de peróxido de acilo puede ser introducido completamente preparado o,
20. con preferencia, puede generarse en el sistema antes de la iniciación de la reacción de polimerización. Dicha formación in situ resulta de la interacción, en el sistema, de anhídrido maleico y peróxido de hidrógeno que produce ácido permaleico, seguido de la adición de un agente de acilación que
25. reacciona con el ácido permaleico para formar el peróxido de acil maleilo. Entre los agentes de acilación que pueden ser aplicados se encuentran: anhídridos de acilo, tales como anhídrido acético, anhídrido propiónico, anhídrido benzoico, anhídrido tricloroacético, anhídrido trifluoroacético,
30. diborato de tetraacetilo y mezclas de los mismos; y cetenos,

384088



- tales como ceteno, difenilceteno, dimetilceteno y similares. Por consiguiente, los grupos acilo que son introducidos en el catalizador de peróxido pueden contener grupos alifáticos con 1 a 8 átomos de carbono, grupos cicloalifáticos con hasta 14 átomos de carbono y grupos fenilo con hasta 14 átomos de carbono. Igualmente, deberá observarse que sobre los agentes acilantes pueden estar presentes ciertos grupos sustituyentes, tales como halógeno, grupos nitro y grupos ciano y similares, contándose los átomos de carbono en estos grupos sustituyentes en relación con el contenido total en átomos de carbono.

La preparación in situ del iniciador de peróxido de acil maleilo utilizando un agente de acilación de anhídrido de acilo es ilustrada por las siguientes ecuaciones:



384088



en donde R_1 y R_2 representan los grupos alifáticos, cicloalifáticos y fenilo sustituidos o insustituidos.

5. El compuesto de ácido bórico constituye el elemento clave para permitir que el nuevo procedimiento de esta invención produzca un poli(ácido maleico) de color claro. Para el propósito de esta invención, el término "compuesto de ácido bórico" quiere dar a entender al ácido bórico y derivados del mismo. Entre los compuestos de ácido bórico aplicables se encuentran: ácido bórico, anhídrido bórico, ácido tetrabórico, ácido hexabórico, boratos de metales alcalinos y alcalinotérreos, tales como metaborato sódico y metaborato cálcico y ésteres de ácido bórico, tales como borato de trimetilo, borato de trietilo y borato de trifenilo.

10. El diborato de tetraacetilo, el cual es capaz de participar en la formación del iniciador de peróxido de acil maleilo por su capacidad de acetilar al ácido permaleico a la vez que introduce simultáneamente suficiente ácido bórico para la producción del producto de reacción de color claro, puede ser utilizado en el sistema de reacción como un sustituyente para los agentes de acilación individuales y compuesto de ácido bórico. Con preferencia, en la reacción se utiliza el diborato de tetraacetilo recientemente preparado, resultando dicho diborato de tetraacetilo de la reacción de anhídrido acético y ácido bórico, según el procedimiento descrito por Gerrad y Whelan en la revista de Química e Industria del 24 de junio de 1954, páginas 758-9 y según Haith et al, Diario de la American Chemical Society 79, 4243-4 (1957).

15. El procedimiento de homopolimerización real

- 6 -
384088



5. a utilizar en la preparación del poli(ácido maleico) de color claro implica la fusión del monómero de anhídrido maleico y la adición al mismo del iniciador de peróxido de acil maleilo. La formación in situ del iniciador de peróxido requiere que el anhídrido maleico sea mezclado con el peróxido de hidrógeno y con el agente de acilación deseado. Una vez iniciada la reacción de polimerización, se añade el compuesto de ácido bórico y se deja continuar la reacción dentro de una gama general de temperaturas del orden de 50 a 150°C aproximadamente.
- 10.

- A continuación, el poli(anhídrido maleico) en bruto resultante se hidroliza al poli(ácido maleico) mediante la disolución de aquel en agua, la cual se encuentra con preferencia a una temperatura del orden de 40 a 100 °C aproximadamente. La recuperación ulterior proporciona un producto de poli(ácido maleico) de color claro con rendimientos que exceden del 75 % aproximadamente. Adicionalmente, pueden producirse sales metálicas del poli(ácido maleico) mediante una variedad de reacciones de conversión en sales de ácido que ya son bien conocidas para los expertos en la técnica.
- 15.
- 20.

- Para facilitar la reacción de homopolimerización y/o el procedimiento de recuperación, pueden ser utilizados disolventes.

25. Sin embargo su empleo no es necesario a la vista de la calidad de los productos y elevados rendimientos que se obtienen en su ausencia. Los disolventes aplicables incluyen: disolventes aromáticos, tales como benceno, tolueno, clorobenceno y diclorobenceno; disolventes cicloalifáticos, tal como ciclohexanona, disolventes alifáticos
- 30.



384088

tales como carbonato de dietilo, oxalato de dietilo, dimetoxistano y acetonitrilo, y disolventes clorados tales como tetracloruro de carbono, percloroetileno, etc.

Con respecto a las proporciones, es deseable

5. utilizar como mínimo un 1,0 % aproximadamente de iniciador de peróxido de acil maleilo, basado en el peso de monómero de anhídrido maleico. Las concentraciones de iniciador que superen al 10 % aproximadamente pueden ser toleradas si bien de esta cantidad incrementada no se deriva ninguna actividad catalítica adicional.
10. El compuesto de ácido bórico se emplea en una concentración que corresponde a como mínimo 0,5 % aproximadamente de boro (calculado como boro elemental), basado en el peso de monómero de anhídrido maleico, y con preferencia del 0,6 al 0,8 % aproximadamente de boro.
15. Las concentraciones que proporcionan menos del 0,5 % de boro no producen una mejora adecuada en el color mientras que las concentraciones cuyo contenido en boro excede del 1,0 % aproximadamente no mejoran suficientemente el color del producto para garantizar el coste inherente en el empleo de material adicional.
- 20.

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la invención. En estos ejemplos todas las partes se indican en peso a menos que se diga lo contrario.

25.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación, por medio del nuevo procedimiento de esta invención, de un poli(ácido maleico) estabilizado, de color típico.

Un recipiente de reacción equipado con me-



384088

- dios de agitación mecánica, se cargó con 500 partes de anhídrido maleico. Al recipiente se aplicó calor hasta la fusión de la carga de anhídrido maleico y la temperatura se niveló a 65-75°C. Después de esto, se añadieron 5 partes de peróxido de hidrógeno al 90 %, bajo agitación, en un periodo de 5 minutos. La mezcla se mantuvo a 65-75°C durante 15-20 minutos más para completar la formación del ácido permaleico, tras lo cual se añadieron al mismo 50 partes de anhídrido acético. Con la formación del iniciador de peróxido de diacetil maleilo y la iniciación de la reacción de polimerización, se añadieron 20 partes de ácido bórico y la temperatura se mantuvo en 75-80°C. La reacción de polimerización se continuó entonces a 80-90°C durante un periodo de 2 horas y a 100°C durante una hora más.
- 5.
- 10.
15. El poli(anhídrido maleico) resultante se hidrolizó al poli(ácido maleico) mediante la disolución de aquel en 2.000 partes de agua caliente. El poli(ácido maleico) se recuperó como un sólido blando en un rendimiento del 90 %, basado en el anhídrido maleico alimentado.
20. Este resultado se comparó con un producto de control de poli(ácido maleico) que fué preparado en la forma descrita anteriormente, con la excepción de que se omitió completamente del mismo al ácido bórico. Si bien el control fué también preparado en un rendimiento del 90 %, sin embargo exhibía un color marrón oscuro.
25. Con el fin de determinar cuantitativamente las diferencias de color entre el poli(ácido maleico) preparado por el nuevo procedimiento de esta invención y el poli(ácido maleico) preparado por el procedimiento de la técnica anterior, se prepararon soluciones acuosas al 10 % en pe-
- 30.



384088

so de los productos y se sometieron a un ensayo comparativo de color utilizando un comparador Gardener. Este dispositivo emplea una serie de líquidos coloreados que oscilan del claro a marrón oscuro en sus colores respectivos y que tienen valores arbitrarios asignados a ellos que oscilan desde

5. 1 para un color claro a 18 para un color marrón oscuro. Las soluciones a ensayar son comparadas visualmente con los líquidos diversos y son entonces asignadas con el valor numérico, es decir, el valor Gardener, del líquido que se aproxima más estrechamente a su propio color. Así, cuanto más claro sea el color de la solución polimérica, más bajo será el valor Gardener asignado.

15. Tras someterse a este procedimiento comparativo de color, el poli(ácido maleico) preparado anteriormente fué asignado con un valor Gardener de 2, mientras que el polímero de control fué asignado con un valor de 13. Estas cifras ilustran claramente de este modo el color superior exhibido por el poli(ácido maleico) resultante del nuevo procedimiento de esta invención

20.

EJEMPLO 2
=====

Las formulaciones indicadas en la siguiente tabla se utilizaron para preparar el poli(ácido maleico) por medio del procedimiento general descrito en el ejemplo 1 anteriormente.

25.

El poli(ácido maleico) preparado en cada caso, se disolvió entonces en agua destilada para preparar una solución al 10 % en peso, la cual, a su vez, se sometió al ensayo comparativo de color descrito en el ejemplo 1,



384088

apareciendo igualmente en la siguiente tabla los resultados de estas terminaciones.

	Partes =====					
	Formulación					
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
5. Anhidrido maleico	500	500	500	500	500	500
Peróxido de hidrógeno al 90 %	5	5	5	5	5	5
Anhidrido propiónico	65	65	-	-	-	-
Anhidrido benzoico	-	-	1100	100	-	-
10. Anhidrido tricloroacético	-	-	-	-	100	100
Acido bórico	20	-	20	-	20	-
Rebdimiento (%)	87	87	76	75	91	92
Valor Gardener	3	14	3	17	2	16

	Partes =====						
	Formulación						
	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
15. Anhidrido maleico	500	500	500	500	500	500	500
Peróxido de hidrógeno al 90 %	5	5	5	5	5	5	5
Anhidrido acético	50	50	50	50	50	-	-
20. Ceteno	-	-	-	-	-	20	20
Acido bórico	-	-	-	-	-	20	-

384088

20



Partes (continuación de la tabla)

Formulación

	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>
Metaborato sódico	20	-	-	-	-	-	-
5. Borato de trimetilo	-	20	-	-	-	-	-
Acido hexabórico			20	-	-	-	-
Borato de trifenilo	-	-	-	20	-	-	-
Rendimiento (%)	88	91	90	87	90	91	89
Valor Gardener	3	2	3	3	13	2	12

10. Los datos resumidos anteriormente realizan adicionalmente la efectividad del nuevo procedimiento de esta invención en la preparación del poli(ácido maleico) de color claro.

EJEMPLO 3
=====

15. El recipiente de reacción equipado con medios de agitación mecánica, se cargó con 25 partes de anhídrido maleico. Al recipiente se aplicó calor hasta la fusión de la carga de anhídrido maleico y la temperatura se niveló a 75°C. Después de esto, se añadieron 0,06 partes de peróxido de hidrógeno al 90 %, bajo agitación. La mezcla se matuvo a 75-80°C durante 20 minutos más, tras lo cual se añadieron 5 partes de diborato de tetraacetilo recientemente preparado.

20.



La reacción de homopolimerización se dejó entonces avanzar a 75-80°C durante un periodo de 2 horas y a 100°C durante una hora más.

5. La mezcla de reacción resultante se disolvió en 100 partes de agua caliente con el fin de hidrólizar los grupos anhídrido. Tras la separación del agua, se recuperó el poli(ácido maleico) con un rendimiento del 91,3 %. A una solución acuosa al 10 % en peso del producto se asignó un valor Gardner de 3, indicándose por lo tanto que el
10. producto polimérico era de color claro.

NOTA
=====

15. 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 su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica, Ser. nº 862.059 de 29 de septiembre de 1969, accogiéndose por lo tanto a los beneficios que
20. conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLI(ACIDO MALEICO, caracterizándose por lo siguiente:

25.

1.- Procedimiento para la preparación de poli(ácido maleico), que incluye las etapas de (a) calentar anhídrido maleico en presencia de un iniciador de radicales libres de peróxido de acil maleico; (b) hidrolizar las mitades anhídrido del poli(anhídrido maleico) resultante de la

29 SEP 1970

384089

etapa (a); y (c) recuperar el poli(ácido maleico), caracterizado porque el calentamiento se efectúa en presencia de un compuesto de ácido bórico.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el peróxido de acil maleilo está presente en una concentración de como mínimo un 1 % aproximadamente, basado en el peso del monómero de anhídrido maleico.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho peróxido de acil maleilo se forma in situ a partir de la reacción de anhídrido maleico, peróxido de hidrógeno y un agente de acilación.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho agente de acilación se elige del grupo consistente en anhídridos de acilo y cetenos.

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto de ácido bórico se elige del grupo consistente en ácido bórico, anhídrido bórico, ácido hexabórico, ácido tetrabórico, metaboratos de metales alcalinos y alcalinotérreos y ésteres de ácido bórico.

25. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho compuesto de ácido bórico está presente en una concentración que corresponde por lo menos a un 0,5 % aproximadamente de boro elemental, basado en el peso de monómero de anhídrido maleico.

30. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque dicho compuesto de ácido bórico está presente en una concentración que corresponde a un 0,6-0,8 % aproximadamente de boro elemental, basado en el pe-

384088



so de monómero de anhídrido maleico.

8.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicho peróxido de acil maleilo es peróxido de diacetil maleilo y dicho compuesto de ácido bórico es ácido bórico.

5.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho peróxido de acil maleilo y dicho compuesto de ácido bórico se forman in situ a partir de la reacción de anhídrido maleico, peróxido de hidrógeno y diborato de tetraacetilo.

10.

10.- Procedimiento para la preparación de poli(ácido maleico), tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

15.

Madrid

FMC CORPORATION

29 SEP 1970

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
A. GARCIA BRAVO