



423 177

F.c. 2-4-76

Int. Cl.:	C 08 G

P A T E N T E
D E 423 177
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO POLIMALEICO", a favor de la firma suiza GIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

EL presente invento se refiere a la polimerización de anhídrido maléico.

Sabido es que el anhídrido maléico puede polimerizarse para obtener polímeros de peso molecular variable, habiéndose descrito varios métodos de polimerización en la literatura.

La patente británica nº 1.193.146 describe la producción de anhídrido polimaléico tratando el anhídrido maléico a 70°-120°C, durante 3 horas, por lo menos, utilizando tolueno en calidad de disolvente y de iniciador de polimerización por mol de anhídrido maléico. Se examinaron diversos disolventes, pero se halló que



423177

5. el tolueno era el mejor por lo que respecta al rendimiento obtenido. Por ejemplo, utilizando tolueno se obtuvo un rendimiento del 104%, mientras que, con las mismas condiciones, pero utilizando xileno como disolvente, el rendimiento fué solo del 41%. Una importante desventaja de un procedimiento de esta índole estriba en que el polímero resultante se produce en forma de un alquitran negro que se adhiere a los laterales del recipiente de reacción y causa un serio problema cuando se elabora a escala industrial, debido a las dificultades de agitar el polímero alquitranado.
- 10.

15. La patente británica nº 1.024.725 describe la producción de anhídrido polimalóico utilizando un disolvente orgánico inerte y un catalizador de polimerización de radical libre. Los disolventes orgánicos inertes utilizados son aquellos que no reaccionan con el anhídrido malóico bajo las condiciones de polimerización utilizadas.

20. Ahora se ha descubierto, sorprendentemente, que cuando se utiliza como disolvente xileno con contenido de orto-isómero de hasta el 99%, siendo el xileno un disolvente reactivo, y se utiliza como catalizador peróxido de dibutilo terciario, se obtiene el anhídrido polimalóico con buenos rendimientos y en forma líquida lo cual facilita su separación de la mezcla reaccional.
- 25.

Por consiguiente, el presente invento proporciona un procedimiento para la preparación de anhídrido

423177



polimaleico que comprende polimerizar anhídrido maléico en xileno como disolvente, siendo el contenido orto-isómero del xileno de hasta el 99%, y utilizando peróxido de dibutilo terciario en calidad de catalizador de polimerización.

5.

El xileno puede ser un xileno comercial cuyo contenido orto-isómero es Δ 70%. Se prefiere utilizar xileno con un contenido de orto-isómero del 1 al 25%. La proporción de meta- y para-isómeros no es crítica.

10.

Cuando se utiliza el procedimiento del presente invento se ha encontrado que el polímero se separa del medio reaccional en forma de un aceite de color pardo pálido que es móvil a temperaturas superiores a 65°C.

15.

lo que facilita su fácil aislamiento. En ciertos casos, el polímero es móvil a temperaturas por debajo de 65°C, por ejemplo, a temperaturas por encima de 50°C o 55°C, pero todo ellos son móviles a temperaturas superiores a 65°C.

20.

La relación entre el anhídrido maléico y la cantidad total del xileno utilizado en la reacción puede variar, por ejemplo, de 1:1 a 1:3 en peso, de preferencia de 1:1,3 a 1:2,5 y, más preferentemente, de 1:1,5 a 1:2,5 en peso. La cantidad del iniciador de polimerización de peróxido de dibutilo terciario puede ser, por ejemplo, del 15 a 40% en peso basado en el anhídrido maléico alimentado, si bien la cantidad preferida está comprendida del 20 al 35% en peso. El iniciador de polimerización puede adicionarse lentamente

25.

423177



durante un período de tiempo de, por ejemplo a 2,5 horas, a lo sumo, de preferencia en mezcla con una proporción del disolvente silénico utilizado para la reacción;

5. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura elevada de, por ejemplo, 120°C a 145°C; de preferencia de 130°C a 145°C. La duración de la reacción puede variar sobre una amplia gama; pero se han encontrado particularmente apropiadas duraciones de 4 a 7 horas, de preferencia de 5 a 6 horas.

10. El polímero que se obtiene con el procedimiento del presente invento tiene un peso molecular comprendido en la gama de 300 a 1000 cuando se mide en una solución de dioxano o 2-butanona con un osmómetro de presión a vapor.

15. Debido a que el polímero se obtiene en forma de un aceite móvil a temperaturas superiores a 65°C éste puede separarse fácilmente del medio reaccional con un procedimiento de decantación o utilizando un recipiente con una válvula en el fondo a través de la cual puede fluir. La separación se lleva a cabo, de preferencia, a temperaturas comprendidas entre 60°C y 90°C. El polímero resultante prácticamente no se contamina con el anhídrido maléico sin reaccionar. El anhídrido maleico y los isómeros mixtos de anhídrido 3-tolil-1,2-propano-dicarboxílico, que son subproductos de la reacción, permanecen en solución en la fase xilénica.

25. Un análisis típico de cromatografía de capa



423177

delgada de un polímero sin purificar que se ha hidrolizado con agua demuestra que el polímero contiene anhídrido maléico al 2% e isómeros mixtos de anhídrido 3-tolil-1,2-propan-dicarboxílico.

5. El polímero puede aislarse en forma del anhídrido o puede hidrolizarse para formar el ácido policarboxílico respectivo.

El anhídrido polimaléico o sus derivados son útiles para una serie de importantes finalidades.

10. Por ejemplo, el ácido polimaléico y, especialmente, sus sales acuosolubles exhiben efectos de iniciación y modificación de cristales, que pueden utilizarse para controlar las incrustaciones, tales como las que se forman en, por ejemplo, calderas, evaporadores y plantas de refrigeración industrial. Estos presentan también una utilidad especial como intermediarios químicos, como aditivos a otros sistemas poliméricos y como inhibidores de corrosión para superficies metálicas, particularmente en presencia de sales de zinc, pudiendo utilizarse también como formadores de detergentes.

15. El invento se ilustrará con referencia a los ejemplos que siguen en donde las partes y los porcentajes son en peso. Un análisis típico del xileno de grado comercial utilizado en alguno de los ejemplos es como sigue:

Etil-benceno	14,8%
o-xileno	63,5%
m/p-xileno	21,5%

423177



con vestigios de benceno y de tolueno.

EJEMPLO 1

Se calentó a 120°C

100 partes de anhídrido maléico y

5. 100 partes de xileno de grado comercial.

Se adicionó durante un período de 15 minutos

20 partes de peróxido de dibutilo terciario en

50 partes de xileno de grado comercial.

Luego se elevó la temperatura de la mezcla

10. reaccional a 130°C y se mantuvo a esta temperatura

durante 5 horas. Se detuvo el calentamiento y la agi-

tación y se separó el polímero del xileno. Cuando la

temperatura de la mezcla reaccional hubo descendido

hasta 85°C se separó la fase de polímero inferior de la

15. fase de xileno superior. Se obtuvieron 81 partes de

polímero (rendimiento del 81%, basado en la alimentación de anhídrido maléico).

Se purificó el polímero ulteriormente con la

adición de 15 partes de 2-butanona o 1,4-dioxano como

20. diluyente. Se precipitó el polímero mediante la

adición de la solución polimérica a 500 partes en

volumen de tolueno, lo cual se agitó en una homogenei-

zadora de elevada velocidad. Después de filtración y

secado en vacío a 50°C, se obtuvieron 78 partes (rendi-

25. miento del 78% basado en el anhídrido maléico alimentado)

de polímero en forma de un polvo de color crema.

El polímero antes obtenido mostró un peso

molecular de 580, medido en 2-butanona con un osmómetro

423177



de presión de vapor.

Se repitió el ejemplo 1 anterior, separando el polímero a $> 70^{\circ}\text{C}$ en lugar de a 85°C , con lo que el rendimiento se aumentó hasta el 91%.

5. Cuando se utilizaron, en el procedimiento descrito en el ejemplo 1, disolvente conteniendo $> 99\%$ de orto-xileno, se obtuvieron los polímeros que solidificaron a temperaturas $> 70^{\circ}\text{C}$. Cuando se utilizó, en calidad de disolvente, orto-xileno puro, se obtuvo un polímero que resultó sólido aún a una temperatura de 120°C .
- 10.

EJEMPLO 2

Se calentaron en reflujo, a 142°C , 300 partes de anhídrido maléico y

300 partes de xileno.

15. Se adicionó, durante un período de 2 horas, 100 partes de peróxido de dibutilo terciario en 150 partes de xileno.

Durante esta adición descendió la temperatura del reflujo a 132°C .

20. Se calentó la mezcla durante 4 horas más en reflujo y luego se enfrió a 85°C ; Se interrumpió la agitación y se dejó que separara el polímero. En esta etapa se tomó una muestra del polímero la cual ofreció un peso molecular de 440 medida en 2-butanona con un
25. osmómetro de presión de vapor.

Se virtió la fase de polímero inferior en 300 partes en agua a 80°C y se agitó la mezcla a esta temperatura durante 1 hora y media. Durante este tiempo se disolvió e hidrolizó el polímero.

423177



5. Luego se hizo pasar vapor a través de la solución para eliminar los vestigios de xileno presentes. Se obtuvieron 612 partes de una solución acuosa al 50% peso/peso de los ácidos poliaméricos (= 86,2% de rendimiento basado en la alimentación de anhídrido maléico).

La cromatografía de capa delgada mostró que la solución contenía ácido maleico al 2% y el 1% de isómeros mixtos de ácido 3-tolil-1,2-propan-dicarboxílico como impurezas.

10. Se repitió el ejemplo 2 anterior, separando el polímero a $>70^{\circ}\text{C}$, en lugar de a 85°C , con lo que el rendimiento se aumentó al 96%.

EJEMPLO 3

15. Se disolvieron 100 partes de anhídrido maléico en 100 partes de una mezcla disolvente de la siguiente composición:

o-xileno al 70%

m-xileno al 10%

p-xileno al 10%

20. calentando la mezcla a 120°C . Luego se instiló, durante un período de 15 minutos, una solución de 20 partes de peróxido de dibutilo terciario en 50 partes de una mezcla disolvente con la composición antes indicada. Se elevó la temperatura de la mezcla a 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas. Luego se enfrió la mezcla reaccional a 70°C , se interrumpió la agitación y se separó la fase de polímero inferior. Luego se virtió el polímero a través de una válvula de purga

25.

423177



prevista en la base del recipiente de reacción.

Se obtuvieron 109 partes de polímero que resultó móvil a temperaturas $> 50^{\circ}\text{C}$ y con un peso molecular de 725 determinado por osmometría en dioxano o 2-butanona como disolvente.

5.

EJEMPLO 4

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3 utilizando una mezcla disolvente de la composición

10.

- o-xileno al 80%
- etil-benceno al 10%
- m-xileno al 5%, y
- p-xileno al 5%

con lo que se obtuvieron 108 partes de polímero. En este caso el polímero resultó móvil a temperaturas $> 60^{\circ}\text{C}$ y ofreció un peso molecular de 700.

15.

EJEMPLO 5

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3 utilizando una mezcla disolvente de la composición

20.

- o-xileno al 85%
- m-xileno al 5%
- p-xileno al 5%, y
- etil-benceno al 5%

25.

con lo que se obtuvieron 107 partes de polímero. El polímero ofreció un peso molecular de 625 y resultó móvil a temperaturas $> 64^{\circ}\text{C}$.

423177



EJEMPLO 6

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3 utilizando una mezcla disolvente de la composición

5. o-xileno al 90%
 m-xileno al 2,5%
 p-xileno al 2,5%, y
 etil-benceno al 5%

con lo que se obtuvieron 106 partes de polímero. El
10. polímero resultó móvil a temperaturas $> 60^{\circ}\text{C}$ y ofreció
un peso molecular de 625.

EJEMPLO 7

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3 utilizando una mezcla disolvente de la composición

15. o-xileno al 90%
 m-xileno al 3,75%
 p-xileno al 3,75%, y
 etil-benceno al 2,5%

20. con lo que obtuvieron 103 partes de polímero.
El polímero resultó móvil a temperaturas $> 58^{\circ}\text{C}$ y
ofreció un peso molecular de 625.

EJEMPLO 8

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3 utilizando una mezcla disolvente de la composición

25. o-xileno al 95%
 m-xileno al 1,25%

423177



p-xileno al 1,25%, y
etil-benceno al 2,5%

5. con lo que se obtuvieron 102 partes de polímero. El polímero ofreció un peso molecular de 630 y resultó móvil a temperaturas $> 65^{\circ}\text{C}$.

EJEMPLO 9

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3 utilizando una mezcla disolvente constituida por:

10. o-xileno al 99% y
m-xileno al 1%

con lo que se obtuvieron 103 partes de polímero que resultó móvil a temperaturas $> 55^{\circ}\text{C}$ y ofreció un peso molecular de 690.

15. EJEMPLO 10

Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3 utilizando una mezcla disolvente de la composición

20. o-xileno al 99%, y
p-xileno al 1%

con lo que se obtuvieron 102 partes de polímero. Este polímero resultó móvil a temperaturas $> 55^{\circ}\text{C}$ y mostró un peso molecular de 700.

EJEMPLO 11

25. Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 3, utilizando una mezcla disolvente de la composición:

o-xileno al 99% y

423177



etil-benceno al 1%

con lo que se obtuvieron 104 partes de polímero que ofreció un peso molecular de 800. El polímero producido de este modo resultó móvil a temperaturas $> 45^{\circ}\text{C}$.

5. Cuando se utilizó en el procedimiento del ejemplo 3, en calidad de disolvente, orto-xileno el polímero, que se obtuvo con un rendimiento del 118%, solidificó a 120°C formando una resina quebradiza y dura con un peso molecular de 600.

10. EJEMPLO 12

Se disolvieron, con calentamiento a 120°C , 100 partes de anhídrido maléico en 100 partes de una mezcla disolvente de la composición siguiente:

15. o-xileno al 6%
m-xileno al 53%
p-xileno al 17% y
etil-benceno al 24%.

20. Se instiló, durante un período de 15 minutos, una solución de 20 partes de peróxido de dibutilo terciario en 50 partes de disolvente de la composición antes expuesta. Se elevó la temperatura de la mezcla a 130°C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 horas. Luego se enfrió la mezcla reaccional a 70°C , se interrumpió la agitación y se separó la fase de polímero inferior. El polímero se virtió a través de una válvula de purga dispuesta en la base del recipiente de reacción.
- 25.

Se obtuvieron 113 partes de polímero que resultó móvil a temperaturas $> 40^{\circ}\text{C}$ y ofreció un peso molecular

423177



de 560, determinado según osmometría utilizando, en calidad de disolvente, dioxano o 2-butanona.

EJEMPLO 13

- Se llevó a cabo el procedimiento descrito en el ejemplo 12 en una mezcla disolvente de la composición
- o-xileno al 12%
 - m-xileno al 49%
 - p-xileno al 9% y
 - etil-benceno al 30%

10. con lo que se obtuvieron 117 partes de polímero. En este caso el polímero resultó móvil a temperatura $> 45^{\circ}\text{C}$ y ofreció un peso molecular de 510.

EJEMPLO 14

15. Se repitió el procedimiento descrito en el ejemplo 12, utilizando una mezcla disolvente de la composición

- o-xileno al 18%
- m-xileno al 44%
- p-xileno al 19%
- etil-benceno al 19%

20. con lo que se obtuvieron 115 partes de polímero. El polímero ofreció un peso molecular de 598 y resultó móvil a temperaturas $> 40^{\circ}\text{C}$.

25. Por los rendimientos de polímero expuestos en los ejemplos que preceden puede apreciarse que algo de disolvente xilénico se incorpora en la molécula del polímero.

423177



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes inglesas 7182/73 solicitada el 14.2.73 y completada el 5. y 22109/73, solicitada el 9.5.73

10. 1. Un procedimiento para la preparación de anhídrido polimaléico, caracterizado porque comprende polimerizar anhídrido maléico en xileno como disolvente, siendo el contenido de orto-isómero del xileno del 99%, a lo sumo, y utilizando, en calidad de catalizador de polimerización, peróxido de dibutilo terciario.
15. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de peróxido de dibutilo terciario está comprendida entre el 15% y el 40% en peso basado en el anhídrido maléico.
20. 3. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 o la 2, caracterizado porque la cantidad de peróxido de dibutilo terciario está comprendida entre el 20 y el 35% en peso basado en el anhídrido maléico.
4. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el peróxido de dibutilo terciario se adiciona len-



423177

13



tamente durante un período de dos horas y media a lo sumo.

5. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 120°C y 145°C.
10. 6. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque la reacción de polimerización se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 130°C y 145°C.
15. 7. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación de anhídrido maléico y xileno está comprendida entre 1:1 y 1:3 en peso.
20. 8. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación de anhídrido maléico y xileno está comprendida entre 1:1,3 y 1:2,5 en peso.
25. 9. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación de anhídrido maléico y xileno está comprendida entre 1:1,5 y 1:2,5 en peso.
10. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o 9, caracterizado porque el contenido de orto-isómero en el xile-

423177



no es \times 70%.

11. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque el contenido de orto-isómero del xileno es \times 70%.

5. 12. Un procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el contenido de orto-isómero del xileno está comprendido entre el 1 y el 25%.

10. 13. Un procedimiento para la preparación de anhídrido polimaléico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Febrero 1974

p.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: FELIPE PRIETO