

3.ª COPIA

437988

PATENTE DE INVENCION

Ref. R 2178.

Int. Cl. C08F

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ANHIDRIDOS

ALQUENILSUCCINICOS.

CONCEDIDA

20 DIC. 1976

Solicitante: RHONE-POULENC INDUSTRIES, entidad francesa, residente en 22, avenue Montaigne, 75-Páris (8ème), Francia.

La presente invención tiene por objeto un nuevo procedimiento para la preparación de anhídridos alquenilsuccínicos.

Se conoce la preparación de anhídridos poliisobutenilsuccínicos por condensación por vía térmica

5

del anhídrido maléico sobre los poliisobutenos; tal procedimiento presenta el inconveniente de necesitar duraciones reaccionales demasiado grandes; así la patente americana Nº 3.306.907 señala una duración reaccional de 18 horas para una operación efectuada a una temperatura del orden de 230°C.

Igualmente es conocido, según la patente americana Nº 2.365.703, condensar el anhídrido maléico sobre el octadeceno, en presencia de cantidades catalíticas de yodo en solución bencénica a una temperatura de 150 a 250° C.; las duraciones de reacción son satisfactorias, pero el grado de transformación del octadeceno es bajo y la presencia de benceno sobrecalentado entraña un riesgo de explosión y de toxicidad.

Se ha propuesto igualmente, según la patente americana Nº 3.231.587, condensar el anhídrido maléico sobre las poliolefinas a una temperatura de 140 a 250° C., en presencia de cantidades al menos estequiométricas de cloro; tal procedimiento presenta el inconveniente de necesitar importantes cantidades de cloro y de dar al final de la reacción un producto con un grado de cloro residual demasiado elevado del orden de 0,4 a 0,5 %; este procedimiento es pues peligroso y crea grandes dificultades tecnológicas así como un gran riesgo de toxicidad.

El inconveniente de la presencia de halógeno en cantidades demasiado importantes es igualmente de hacer notar cuando se condensa el anhídrido maléico con una poliolefina monoclorada ó monobromada.

Se conoce igualmente según la patente belga Nº 805.486 preparar los anhídridos alquenilsuccínicos por reacción térmica de una poliolefina con el anhídrido maléico hasta que casi todo el anhídrido maléico haya reaccionado, a conti

5 nuación terminar la reacción a una temperatura inferior en presencia de pequeñas cantidades de cloro; este procedimiento no es enteramente satisfactorio ya que los rendimientos obtenidos son bajos y el grado residual de cloro es aún mayor.

10 Finalmente se conoce, según la patente francesa Nº 2.089.162, hacer reaccionar el anhídrido dibromo-2,3 maléico ó dibromo-2,3 fumárico con los poliisobutenos en cantidades estequiométricas, con el fin de obtener los anhídridos poliisobutenilmaléicos ó poliisobutenilfumáricos; los productos así obtenidos presentan el inconveniente de ser insaturados y por ello sensibles a la oxidación.

15 La solicitante ha encontrado ahora un nuevo procedimiento que permite por condensación del ácido ó del anhídrido maléico sobre poliolefinas, preparar anhídridos alqueniilsuccínicos con índices de acidez y rendimientos elevados, al mismo tiempo que se evita la presencia de disolvente ó de grandes concentraciones de halógeno residual.

20 El nuevo procedimiento de preparación de anhídrido alqueniilsuccínico por condensación de ácido ó anhídrido maléico sobre una poliolefinas elegida de entre los oligómeros ó polímeros de olefinas en C_2-C_{30} eventualmente ramificados, ó los copolímeros de las citadas olefinas entre sí ó con comonomeros diénicos ó vinilaromáticos, teniendo la citada poliolefina un peso molecular medio de 150 a 100.000, a una temperatura comprendida entre 150 y 280º C. y bajo una presión absoluta de 1 a 10 Kg, caracterizado porque la reacción de condensación se realiza en presencia de 0,002 a 0,6 átomos-gramo de bromo por molécula-gramo de poliolefina.

30 El nuevo procedimiento objeto de la invención se

efectúa preferentemente a una temperatura comprendida entre 200 y 240° C. bajo una presión absoluta de 1 a 3 Kg., en presencia de 0,01 a 0,5 átomos-gramo de bromo por molécula-gramo de poliolefina.

5 Entre las poliolefinas sometidas a la operación de condensación, se puede citar preferentemente: los oligómeros de mono-olefinas-1 en C₂-C₂₀ tales como los oligómeros del etileno, del propileno, del buteno-1, del isobuteno, del hexeno-1, del octeno-1, del metil-2 penteno-1, del ciclohexil-3
10 buteno-1, del metil-2 propil-5 hexeno-1 de peso molecular medio comprendido entre 400 y 5.000. Se pueden citar igualmente los oligómeros de olefinas internas, los copolímeros de las citadas alfa olefinas ó de las olefinas internas entre sí, así como los copolímeros del isobuteno con un comonomero
15 elegido entre el butadieno, el estireno, el hexadieno-1,3 ó los dienos y trienos conjugados ó no.

Según el procedimiento de la invención, el bromo puede introducirse en forma de bromo libre, de ácido bromhídrico, de ácido ó de anhídrido mono ó dibromosuccínico ó en
20 forma de derivados mono ó dibromados de las citadas poliolefinas. No se conoce exactamente el mecanismo de la reacción, pero se puede pensar que el efecto catalítico se obtiene por la presencia ó la formación de ácido bromhídrico ó del par bromo libre/ácido bromhídrico en el medio reaccional.

25 Los ácidos y anhídridos succínicos mono y dibromados son poco solubles en el ácido y el anhídrido maléico, el bromo será introducido preferentemente en forma de poliolefinas mono ó dibromadas.

30 Una variante del procedimiento objeto de la invención consiste en realizar la condensación del ácido ó del

anhídrido maléico sobre la citada poliolefina por vía térmica hasta que al menos el 25 % y como máximo el 70 % de la citada poliolefina esté transformado y proseguir la operación de condensación en presencia de cantidades anteriormente indicadas de bromo en forma de bromo libre ó de ácido bromhídrico.

Los anhídridos alquenilsuccínicos, así como los ácidos ó las sales correspondientes, pueden utilizarse como aditivos dispersantes-detergentes, antiherrumbre ó espesantes en los aceites de engrasado. También se utilizan como intermedios químicos para la preparación de compuestos solubles en los aceites, así tras reacción con poliaminas ó polioles, se obtienen agentes dispersantes superiores para los aceites de engrasado, las pinturas, etc...

Los productos obtenidos según el procedimiento de la invención, pueden igualmente utilizarse para el tratamiento superficial de cargas minerales ó de materias granulosas tales como los abonos granulados ó pulverizados, para conferirles propiedades de hidrofobia.

Los ejemplos no limitativos siguientes muestran como la invención puede ponerse en práctica, efectuándose los ejemplos 3 a 14 a presión atmosférica.

EJEMPLO 1

Este ejemplo está realizado según el arte anterior descrito en la patente americana Nº 3.231.587.

Se introducen en 2.358 partes de poliisobuteno de masa molecular media de 1.000 calentado a 155° C., 275 partes de anhídrido maléico y 217,5 partes de cloro en 6 h. 30 min.

La cantidad de cloro introducida corresponde a 2,55

átomos-gramo de cloro por mol de poliisobuteno.

Las características del producto obtenido son las siguientes:

- índice de acidez: 97,5
- grado de cloro residual: 0,5 %.

5

EJEMPLO 2

Este ejemplo está realizado según el arte anterior descrito en la patente belga Nº 805.486.

10

Una mezcla de 1.200 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 895 y de 144 g. de anhídrido maléico se introduce en un autoclave, se calienta a 221º C. durante 90 minutos y a continuación se mantiene a 220 - 225º C. durante 5 horas.

15

El producto obtenido contiene 4,73 % de anhídrido maléico.

358 g. de producto obtenido se colocan en un reactor de vidrio y se calientan a 190º C.; 6,8 g. de cloro se introducen durante 90 minutos.

20

La mezcla se calienta durante 60 minutos a 190º C., se destila bajo vacío y se filtra para dar un producto cuyas características son las siguientes:

- índice de acidez: 88
- poliisobuteno sin reaccionar: 31,1 %
- grado de cloro residual: 0,65 %.

25

EJEMPLO 3

Se introducen, en un matraz de 2 litros, 1.020 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 980; se lleva la temperatura a 240º C., a continuación se introducen en el po

30

liisobuteno ácido bromhídrico gaseoso con un caudal de 2,4 litros/hora durante 4 horas, paralelamente a 147 g. de anhídrido maléico.

5 La cantidad de bromo introducida corresponde a 0,4 átomos-gramo de bromo por 1 mol de poliisobuteno.

Se mantiene la temperatura durante 2 horas; se destila el anhídrido maléico sin reaccionar bajo 20 mm. de mercurio.

10 El residuo se somete a una operación de filtración, a continuación el filtrado se analiza.

Las características del filtrado son las siguientes:

- índice de acidez: 103
- poliisobuteno sin reaccionar: 20 %
- 15 - bromo residual: 9 ppm.

EJEMPLO 4

20 Se introducen en un matraz de 2 litros, 150 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 980 y de índice de bromo 15; se lleva la temperatura a 150° C. y se introduce en el poliisobuteno 2,4 litros/hora de ácido bromhídrico gaseoso en 2 horas.

25 El producto obtenido tiene un índice de bromo de 8; el grado de conversión de poliisobuteno en monobromopoliisobutano es del 50 %.

Este producto se introduce, en 4 horas, paralelamente a 147 g. de anhídrido maléico en un matraz de tres cuellos de 2 litros que contiene 850 g. de poliisobuteno calentado a 240° C.

30 La cantidad de bromo presente corresponde a 0,2 átomos

mos-gramo de bromo por 1 mol de poliisobuteno.

La temperatura se mantiene durante 2 horas tras el final de la introducción, a continuación el anhídrido maléico sin reaccionar se destila bajo 20 mm. de Hg.

5

El producto obtenido se filtra.

Las características del filtrado son las siguientes:

10

- índice de acidez: 98
- poliisobuteno sin reaccionar: 25%
- bromo residual: 15 ppm.

EJEMPLO 5

15

Se introducen en un matraz de 250 cc., equipado de un agitador mecánico, 74 g. de anhídrido maléico, a continuación se añaden 4 g. de bromo a la temperatura ambiente.

La coloración aportada por el bromo desaparece inmediatamente; se obtiene una solución blanca, que es del anhídrido dibromo-2,3 succínico y que es insoluble en el anhídrido maléico sin reaccionar.

20

Se mantiene este sólido blanco en suspensión en el anhídrido maléico. Esta mezcla se introduce en 4 horas en un matraz de tres cuellos de 1 litro, equipado con un agitador mecánico y de un condensador de agua, y que contiene 500 g. de poliisobuteno de masa molecular media 980.

25

La cantidad de bromo presente corresponde a 0,1 átomos-gramo de bromo por cada mol de poliisobuteno.

30

El medio reaccional se calienta a 240° C.; esta temperatura se mantiene durante 2 horas, a continuación se destila bajo 20 mm. de mercurio el anhídrido maléico no condensado.

El residuo se somete a una operación de filtración, a continuación el filtrado se analiza.

Las características del filtrado son las siguientes:

- 5
- índice de acidez: 102
 - poliisobuteno sin reaccionar: 18 %
 - bromo residual: 33 ppm.

EJEMPLO 6

10 En un matraz de tres cuellos de 2 litros, equipado con un agitador mecánico, se introducen 1.500 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 760. Se lleva la temperatura a 90° C. y se vierte en 1/2 hora, por medio de una ampolla de bromo, 150 g. de bromo en el matraz mantenido bajo
15 agitación.

Se obtiene un producto límpido, que es dibromopoliisobutano. Este producto se vierte previamente a 1.617 g. de anhídrido maléico en 4 h. 30 mn. en un matraz de tres cuellos de 20 litros que contiene 8.700 g. de poliisobuteno calentado a 240° C.
20

La cantidad de bromo presente corresponde a 0,14 átomos-gramo de bromo por cada mol de poliisobuteno.

La temperatura se mantiene durante 2 horas tras el final de la introducción, a continuación el anhídrido maléico sin reaccionar se destila bajo 20 mm. de Hg.
25

El producto obtenido se filtra.

Las características del filtrado son las siguientes:

- 30
- índice de acidez: 105
 - poliisobuteno sin reaccionar: 18 %

- bromo residual: 24 ppm.

EJEMPLO 7

La operación descrita en el ejemplo 6 se realiza por:

- condensación de 17,5 g. de bromo sobre 170 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 980.
- introducción simultánea de la solución obtenida y de 175 g. de anhídrido maléico en 4 horas en un matraz de tres cuellos de 2 litros que contenga 830 g, de poliisobuteno calentado a 235° C.
- mantenimiento de la temperatura durante 3 horas.
- destilación del anhídrido maléico no convertido.
- filtración.

La cantidad de bromo que se ha utilizado es de 0,21 átomos-gramo de bromo por 1 mol de poliisobuteno.

Las características del filtrado son las siguientes:

- índice de acidez: 109
- poliisobuteno sin reaccionar: 16 %
- bromo residual: 19 ppm.

EJEMPLO 8

La operación descrita en el ejemplo 6 se realiza por:

- condensación de 20 g. de bromo sobre 200 g. de poliisobuteno de masa molecular de 980.
- introducción simultánea de la solución obtenida y de 170 g. de anhídrido maléico en 4 horas en un matraz de tres cuellos de 2 litros que contenga 800 g. de poliisobuteno ca-

lentado a 241° C.

- mantenimiento de la temperatura durante 8 horas.
- destilación del anhídrido maléico sin convertir.
- filtración.

5 La cantidad de bromo que se ha utilizado es de 0,25 átomos-gramo de bromo por mol de poliisobuteno.

Las características del filtrado son las siguientes:

- índice de acidez: 105
- 10 - poliisobuteno sin reaccionar: 18 %
- bromo residual: 15 ppm.

EJEMPLO 9

15 La operación descrita en el ejemplo 6 se realiza por:

- condensación de 20 g. de bromo sobre 200 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 980.

20 - introducción simultánea de la solución obtenida y de 160 g. de anhídrido maléico en 3 horas en un matraz de tres cuellos de 2 litros que contiene 800 g. de poliisobuteno calentado a 238° C.

- mantenimiento de la temperatura durante 6 h. 30 mn.
- destilación del anhídrido maléico no convertido.
- filtración.

25 La cantidad de bromo que se ha utilizado corresponde a 0,25 átomos-gramo de bromo por mol de poliisobuteno.

Las características del filtrado son las siguientes:

- índice de acidez: 103
- 30 - poliisobuteno sin reaccionar: 18 %

- bromo residual: 19 ppm.

EJEMPLO 10

La operación descrita en el ejemplo 6 se realiza por:

- condensación de 3,2 g. de bromo sobre 32 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 980.
- introducción simultánea de la solución obtenida y de 175 g. de anhídrido maléico en 4 horas en un matraz de tres cuellos de 2 litros que contiene 968 g. de poliisobuteno calentado a 235° C.
- mantenimiento de la temperatura durante 3 horas.
- destilación del anhídrido maléico no convertido.
- filtración.

La cantidad de bromo que se ha utilizado es de 0,04 átomos-gramo de bromo por 1 mol de poliisobuteno.

Las características del filtrado son las siguientes:

- índice de acidez: 98
- poliisobuteno no reaccionado: 29 %
- bromo residual: 17 ppm.

EJEMPLO 11

La operación descrita en el ejemplo 6 se realiza por:

- condensación de 32 g. de bromo sobre 320 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 980.
- introducción simultánea de la solución obtenida y de 175 g. de anhídrido maléico en 4 horas en un matraz de tres cuellos de 2 litros que contiene 680 g. de poliisobuteno ca-

lentado a 235° C.

- mantenimiento de la temperatura durante 3 horas.
- destilación del anhídrido maléico no convertido.
- filtración.

5

La cantidad de bromo que se ha utilizado es de 0,4 átomos-gramo de bromo por 1 mol de poliisobuteno.

Las características del filtrado son las siguientes:

10

- índice de acidez: 110
- poliisobuteno no reaccionado: 17,5 %
- bromo residual: 174 ppm.

EJEMPLO 12

15

Se carga en un matraz de tres cuellos de 2 litros, equipado con un agitador mecánico, 1 Kg. de poliisobuteno de masa molecular media de 980 y de índice de bromo de 15,9.

Se lleva la temperatura a 235° C. y a continuación se introduce durante 5 horas a esta temperatura:

20

- 176,4 g. de anhídrido maléico,
- 17,5 g. de bromo, es decir 0,2 átomos-gramo de bromo por cada mol de poliisobuteno.

La introducción se hace por medio de dos bombas dosificadoras y de dos tubos sumergidos.

25

Los caudales de introducción son de 28,4 cm³/h. de anhídrido maléico y de 1,13 cm³/h. de bromo.

El medio reaccional se mantiene a 235° C. durante 3 horas, a continuación se destila el anhídrido maléico no condensado bajo 20 mm. de mercurio.

30

El residuo se somete a una operación de filtración, a continuación el filtrado se analiza.

Las características del filtrado son las siguientes:

- índice de acidez: 113
- poliisobuteno no reaccionado: 15,5 %
- bromo residual: 110 ppm.

5

EJEMPLO 13

La operación descrita en el ejemplo 12 se realiza por:

10

- introducción separada durante 5 horas, de 88,2 g. de anhídrido maléico y de 14 g. de bromo libre en un matraz de tres cuellos que contiene 667 g. de poliisobuteno de masa molecular media de 1.334 g., de índice de bromo de 11,5 g. y calentado a 235° C.

15

- mantenimiento del medio reaccional a 235° C. durante 5 horas.

- destilación del anhídrido maléico no convertido.
- filtración.

20

La cantidad de bromo que se ha utilizado es de 0,35 átomos-gramo por 1 mol de poliisobuteno.

Las características del filtrado son las siguientes:

25

- índice de acidez: 73
- poliisobuteno no reaccionado: 20 %
- bromo residual: 70 ppm.

EJEMPLO 14

La operación descrita en el ejemplo 12 se realiza por:

30

- introducción separada durante 5 horas de 88 g. de anhí

drido maléico y de 18 g. de bromo libre en un matraz de tres
cuellos que contiene 1.200 g. de poliisobuteno de masa mole-
cular media de 2.438 g. de índice de bromo de 6 calentado a
250° C.

5 - mantenimiento del medio reaccional a 250° C, durante
2 horas.

- destilación del anhídrido maléico no convertido.

- filtración.

10 La cantidad de bromo que se ha utilizado es de 0,46
átomos-gramo por 1 mol de poliisobuteno.

Las características del filtrado son las siguien-
tes:

- índice de acidez: 40

- poliisobuteno no reaccionado: 25 %

15 - bromo residual: 50 ppm.

N O T A

20 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-
cerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no
alteren su principio fundamental. También se debe hacerse cons-
tar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente,
presentada en Francia, con fecha 31 de Mayo de 1.974, bajo
25 el número 74.18915, acogiéndose por lo tanto a los benefi-
cios que 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 OBTENCION DE ANHIDRIDOS
30 ALQUENILSUCCINICOS; caracterizándose por lo siguiente:

5 1^a.- Procedimiento para la obtención de anhídridos alqueniilsuccínicos, por condensación de ácido ó de anhídrido maléico sobre una poliolefina elegida de entre los oligóme-
ros ó polímeros de olefinas en C₂-C₃₀ eventualmente ramifica-
das, los copolímeros de las citadas olefinas entre sí ó con
comonómeros diénicos ó vinilaromáticos, teniendo la citada
10 poliolefina un peso molecular medio de 150 a 100.000 a una
temperatura comprendida entre 150 y 280^o C. y bajo una pre-
sión absoluta de 1 a 10 Kg., caracterizado porque la reac-
ción de condensación se efectúa en presencia de 0,002 a 0,6
átomos-gramo de bromo por molécula-gramo de poliolefina.

15 2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la cantidad preferente de bromo es de 0,01
a 0,5 átomos-gramo de bromo por molécula-gramo de poliolefi-
na.

20 3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y
2, caracterizado porque el bromo se introduce en forma de
bromo libre, de ácido bromhídrico, de ácido ó de anhídrido
mono ó dibromosuccínico ó en forma de derivados mono ó dibro-
mados de la citada poliolefina.

25 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y
2, caracterizado porque el bromo se presenta en forma de bro-
mo libre ó de ácido bromhídrico y sólo se introduce cuando
el 25 al 70 % de la citada poliolefina está condensado sobre
el ácido ó el anhídrido maléico.

5.- Procedimiento para la obtención de anhídridos alqueli-
nalsuccínicos, tal y como queda sustancialmente descrito
en la presente memoria.

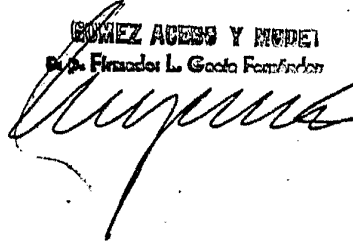
Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid,

15 DIC. 1976

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

SOMER ACESS Y RUDEL
S. A. Filiales L. Gato Fernández

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the typed name of the signatory.