



15 MAR 1978  
COMERCIALES

11 ES 21 10 A1  
NOMBRE  
**460929**  
FECHA DE PRESENTACION

(Case 3-10615/MA 1666)  
**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
30523/76	22 Julio 1.976	Inglaterra

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08F	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ANHIDRIDO POLIMALEICO"

71 SOLICITANTE (S)

CIBA-GEIGY (UK) Limited

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

MANCHESTER (Gran Bretaña)

72 INVENTOR (ES)

Dr. Raymond NICOLSON BIRRELL - Mr. Norman EDWARD ROYLE

73 TITULAR (ES)

CIBA-GEIGY (UK) Limited

74 REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento, se refiere a la polimerización de anhídrido maleico.

5. La patente británica nº 1411063 describe un procedimiento para la fabricación de anhídrido polimaleico que comprende polimerizar anhídrido maleico en xileno como disolvente, siendo el contenido de orto-isómero del xileno de hasta el 99% y utilizando peróxido dibutílico terciario como catalizador de polimerización.

10. El producto producido con dicho procedimiento tiene un elevado nivel de actividad, pero ahora se ha descubierto sorprendentemente que si una parte del xileno, que es un disolvente reactivo, se sustituye por un disolvente no reactivo, se produce anhídrido polimaleico con actividad mejorada.

15. Por consiguiente, el presente invento proporciona un procedimiento para la preparación de anhídrido polimaleico que comprende polimerizar anhídrido maleico en una mezcla disolvente de xileno, cuyo contenido orto-isómero es de hasta el 99%, y un disolvente no reactivo que tiene un punto de ebullición comprendido entre 110° y 180°C, y utilizando en calidad de catalizador de polimerización peróxido dibutílico terciario.

20. El disolvente no reactivo es uno que tiene, de preferencia, un punto de ebullición comprendido entre 120° y 160°C, mas preferentemente entre 125° y 140°C, mas preferentemente en la gama de 125° a 140°C. Los disolventes no reactivos apropiados son parafinas, particularmente mezclas de parafinas con 8 a 12 átomos de car-

5. bono; parafinas cloradas, tales como tetracloroetano y tetracloroetileno; hidrocarburos aromáticos clorados, particularmente benceno clorado, tal como monoclorobenceno y diclorobenceno; y ésteres tales como acetato n-butílico y acetato iso-amílico. El disolvente no reactivo es, de preferencia, monoclorobenceno.

10. El xileno puede ser un xileno comercial, cuyo contenido de orto-isómero no sea superior al 70%. Se prefiere utilizar un xileno con un contenido de orto-isómero comprendido entre 1 y 25%. La proporción de meta- y para-isómeros no es crítica.

15. La relación entre disolvente no reactivo y xileno puede variar dentro de una amplia gama, siendo la relación efectiva elegida según se requiera un superior rendimiento de polímero o se prefiera un rendimiento algo inferior de polímero asociado con superior actividad. Por ejemplo, la relación entre disolvente no reactivo y xileno puede estar comprendida entre 0,1:1 y 10:1, de preferencia entre 1:1 y 10:1, mas preferentemente entre 1:1 a 5:1 y mas preferentemente entre alrededor de 2:1. Cuando se eleva sobre estos límites la cantidad de xileno con respecto al disolvente no reactivo se obtiene un elevado rendimiento de polímero, pero el polímero tiene un nivel de actividad relativamente inferior, pero todavía útil.

20. Por otra parte, cuando la cantidad de xileno desciende por debajo de estos límites, el rendimiento de polímero se reduce considerablemente.

25. La relación de disolvente no reactivo frente al xileno puede ser de 1:1 a 10:1 en peso, de preferencia

5. del 1:1 a 5:1 y mas preferentemente alrededor de 2:1. Cuando la cantidad de xileno con respecto al disolvente no reactivo se eleva sobre estos límites se obtiene un elevado rendimiento de polímero, pero el polímero tiene un nivel inferior de actividad. Por otra parte, cuando la cantidad de xileno desciende por debajo de estos límites se reduce considerablemente el rendimiento de polímero.

10. La relación entre anhídrido maleico y la cantidad total de disolventes puede oscilar, por ejemplo, entre 2:1 y 1:3 en peso, de preferencia entre 1:1 a 1:1,5 en peso. La cantidad de iniciador de polimerización de peróxido dibutílico terciario puede ser, por ejemplo, de 15 a 40% en peso basado en la cantidad de anhídrido maleico, si bien la cantidad preferida está comprendida entre 20 y 35% en peso. El iniciador de polimerización puede adicionarse lentamente durante un periodo de tiempo de, por ejemplo, hasta 4 horas, solo o en combinación con una proporción de la mezcla disolvente.

20. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo a una temperatura elevada de, por ejemplo, 120°C, a 145°C, de preferencia entre 130°C y 140°C. Los tiempos de reacción pueden variar dentro de una amplia gama, pero se han encontrado particularmente apropiados tiempos comprendidos entre 4 y 8 horas.

25. El polímero que se obtiene con el procedimiento del presente invento adopta usualmente forma de un aceite móvil a temperaturas superiores a 65°C cuando éste puede separarse facilmente de la mezcla disolvente mediante un proceso de decantación o a través de una válvula en el

fondo del recipiente reaccional. La separación se lleva a cabo, de preferencia, a temperaturas comprendidas entre 60° y 120°C.

5. Cuando el polímero no es separable de la mezcla disolvente éste puede aislarse mediante extracción en agua, ácido o álcali.

La mezcla disolvente puede recuperarse y reciclarse directamente para empleo ulterior sin que se requiera ningún tratamiento.

10. El polímero puede aislarse como el anhídrido o puede hidrolizarse para formar el ácido correspondiente o sus sales. La hidrólisis puede llevarse a cabo utilizando agua, un ácido o un álcali, pero de preferencia agua. Cuando el polímero se ha aislado mediante extracción en agua, ácido o álcali estará ya en la forma hidrolizada.

15. El anhídrido polimaleico o sus derivados son útiles para una serie de fines importantes. Por ejemplo, el ácido polimaleico y sus sales acuosolubles exhiben efectos modificadores de umbral y cristal que pueden utilizarse en el control de incrustaciones, tal como se forman en, por ejemplo, calderas, evaporadores, por ejemplo evaporadores de agua del mar, y en plantas de refrigeración industrial. Exhiben también especial utilidad como intermediarios químicos, como aditivos a otros sistemas poliméricos y como inhibidores de la corrosión para superficies metálicas, particularmente en presencia de sales de zinc. También pueden utilizarse como formadores de detergentes.

5. El anhídrido polimaleico obtenido con el procedimiento del invento ha mostrado sorprendentemente una actividad mejorada en dichos usos cuando se compara con el anhídrido polimaleico producido con otros procedimientos. Se considera que ello es debido a que la cantidad de xileno químicamente incorporado en el polímero es considerablemente inferior a cuando se utiliza xileno solo como disolvente. La relación de radicales xilénicos frente a radicales de anhídrido maleico en el producto de la invención está comprendida entre 0,02:1 y 0,07:1, normalmente alrededor de 0,04:1, mientras que la relación en el anhídrido polimaleico producido en un procedimiento que utiliza xileno como el único disolvente es de 0,12:1 a 0,2:1, usualmente alrededor de 0,14:1.

15. El invento se ilustra por medio de los ejemplos siguientes.

El xileno comercial tiene el análisis ponderal siguiente:

20.	Benceno	0,001%
	Tolueno	0,098%
	Etil-benceno	17,051%
	p-xileno	19,007%
	m-xileno	43,745%
	o-xileno	20,051%

25. EJEMPLO 1.

Se introducen en un recipiente de reacción 300 g de anhídrido maleico, 200 g de monoclorobenceno y 100 g de xileno y se calienta en reflujo a 140°C.

Se mezcla a la temperatura del ambiente 100 g

de peróxido di-tercibutílico, 100 g de monoclorobenceno y 50 g de xileno y se adiciona, durante 4 horas, a la solución en reflujo de anhídrido maleico.

5. Se continua el reflujo durante 4 horas después de completada la adición. Se enfría luego la masa reaccional a 100°C y se deja que sedimente el polímero. La fase de polímero anhídrido inferior (aproximadamente 328 g) se separa en 300 g de agua a 80°C con agitación. Se calienta la masa hasta reflujo a 100°C durante media hora para completar la hidrólisis y luego se enfría a 60-70°C.
10. Luego se separan por destilación, a una temperatura de 60-70°C, aproximadamente 60 g de mezcla de monoclorobenceno/xileno, a una presión de 20 mm de Hg durante aproximadamente media hora. Por último se filtra el producto para su clarificación.
- 15.

El rendimiento es de 574,8 g de solución al 50% peso/peso que es igual a 191,6% en peso de rendimiento basado en el peso del anhídrido maleico cargado.

20. El producto es un líquido móvil de color entre amarillo y ambar que tiene un contenido de sólidos del 50% peso/peso.

#### EJEMPLO 2.

25. El procedimiento general se efectuó tal como fue descrito por Elliot y col. en el tercer Simposio Internacional sobre Fresh Water from the Sea, Vol 1, pág. 46, y es ampliamente como sigue. Se trata agua de mar con las cantidades de aditivo especificadas en los ejemplos que siguen y se alimenta continuamente a una célula de ensayo de la que tiene lugar una descarga correspon-

5. diente de salmuera. El contenido de la célula se mezcla mediante un rociador que sirve también para separar el dióxido de carbono liberado de la solución y se calienta condensando vapor con un tubo en "U" (dispuesto en el centro de la célula) para mantener la temperatura al valor requerido durante un período de dos semanas, después de lo cual se separan las incrustaciones que se han formado en el tubo en "U" y las paredes de la célula, se secan y se pesan. La proporción de incrustaciones para el tubo se calcula como el peso de la incrustación formada sobre el tubo en "U" por litro de agua del mar alimentada a la célula y la proporción de incrustación total como el peso de la incrustación formada tanto en el tubo en "U" como en las paredes de la célula por litro de agua del mar alimentada a la célula.
- 10.
- 15.

20. En cada caso el producto utilizado fue anhídrido polimaléico, siendo el disolvente utilizado xileno y monoclorobenceno (MCB), tal como se expone en la Tabla I que sigue. Puede apreciarse que aún cuando el producto producido utilizando xileno solo resultó muy activo, el producto producido utilizando una mezcla de disolventes fue aún más activo.

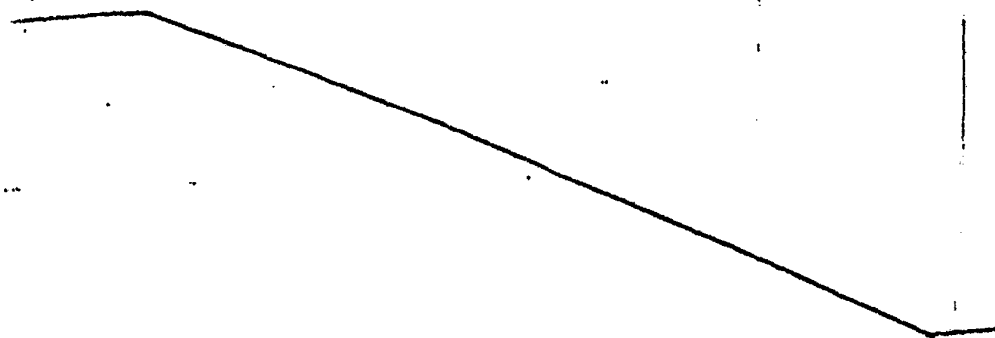


TABLA I

Disolvente	Conc. ppm	Proporción de incrustación (mg/l)	
		Tubo	Total
5. MCB/xileno 2:1	3	0,6	4,1
MCB/xileno 5:1	3	1,3	12,1
MCB/xileno 1:1	3	1,72	22,8
MCB/xileno 2:1	3	0,17	5,9
10. xileno	3	2,35	23,1
Ausente	ninguna	14,4	51,0

EJEMPLO 3.

15. Se alimenta de forma continua salmuera sintética a un sistema de ensayo constituido por un intercambiador de calor de tubo único calentado por vapor, medidor de flujo, célula de rociado de aire, sección de expulsión de calor y bomba de recirculación. La salmuera de recirculación se separa de la célula de rociado de aire por medio de una bomba para mantener el factor de concentración del sistema entre 1,00 y 1,10.

20. La salmuera sintética, conteniendo la concentración deseada de aditivo, se alimenta al sistema de ensayo a 3,5 litros/hora y el período de ensayo es de 65 a 67 horas, o sea una entrada total de salmuera de 223 a 235 litros.

25. La elevación de temperatura a través del calefactor de 42°C y la temperatura máxima se establece a 95 - 96°C.

5. Al final del período de ensayo se desmantela el sistema y mediante pesado se determina el peso de las incrustaciones depositadas sobre el tubo de intercambio de calor. Las incrustaciones depositadas sobre las paredes del intercambiador de calor se disuelven en un volumen conocido de ácido, determinándose luego el contenido de magnesio y de calcio mediante titulación y se expresa como un peso de hidróxido de magnesio.

10. Los resultados se expresan como miligramos de incrustación por litro de salmuera sintética alimentada, siendo la proporción de incrustación total la suma de las proporciones de incrustación del tubo y paredes.

15. En cada caso el producto utilizado fue un anhídrido polimaleico, siendo el disolvente xileno y monoclorobenceno (MCB), tal como se expone en la Tabla II que sigue.

TABLA II

20.

Disolvente	Conc. ppm.	Proporción de incrustación (mg/l)	
		Tubo	Total
MCB/xileno 2:1	2	1,0	2,3
MCB/xileno 2:1	3	1,0	1,0
xileno	2	2,6	3,4
xileno	3	1,5	3,0
Ausente	0	15,0	20,2

25.


A partir de la tabla II puede apreciarse que el producto producido de conformidad con el invento es mas activo que el anhídrido polimaleico producido utili-

zando xileno en calidad de disolvente.

= . =

REIVINDICACIONES

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 30523/76 del 22 de Julio de 1976.
10. 1. Un procedimiento para la preparación de anhídrido polimaleico, que comprende polimerizar anhídrido maleico en xileno en calidad de disolvente, cuyo contenido orto-isómero es de hasta el 99% y utilizar peróxido cibu-  
tílico terciario en calidad de catalizador de polimerización, caracterizado porque el xileno se utiliza en combinación con un disolvente no reactivo que tiene un punto de ebullición comprendido entre 110° y 180°C.
15. 2. Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el xileno tiene un contenido de orto-isómero comprendido entre 1 y 25%.
20. 3. Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el disolvente no reactivo es una parafina, una parafina clorada, un hidrocarburo aromático clorado o un éster.
25. 4. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el disolvente no reactivo es monoclorobenceno.
5. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación entre disolvente no reactivo y xileno es de 1:1 a 10:1, de preferencia de 1:1 a 5:1, en peso.

6. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la relación entre anhídrido maleico y la cantidad total de disolventes es de 2:1 a 1:3, de preferencia de 1:1 a 1:1,5 en peso.
5. 7. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la cantidad de peróxido dibutílico terciario está comprendida entre 15 y 40%, de preferencia entre 20 y 35% en peso.
10. 8. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 120° y 145°C, de preferencia entre 130° y 140°C.
15. 9. Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el producto se hidroliza utilizando agua, un ácido o un álcali.
20. 10. Un procedimiento de conformidad con las reivindicaciones anteriores, caracterizado en su realización porque en el anhídrido polimaleico resultante, portador de radicales de xileno en el polímero, la relación de radicales de xileno con respecto a radicales de anhídrido maleico es de 0,02:1 a 0,07:1.
11. Un procedimiento para la preparación de anhídrido polimaleico.
25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 

Madrid, a 21 Julio 1977

p.a.

p.p. JAIME ISERN

Firmado: JOSÉ F. NIETO

*Handwritten mark*