



**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

10 ES	11 NUMERO	12 A1
21	<b>463580</b>	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	26-10-77	

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
44859/76	28-10-76	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07D//C10M	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ANHIDRIDO SUCCINICO"

71 SOLICITANTE (ES)

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (K 5385 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Carel van Bylandtlaan. 30, La Haya, Holanda.

72 INVENTOR (ES)

Dirk Jan VAN NAMEN y Henricus Georgius Peter VAN DER VOORT

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.957)

lfg

POOR  
QUALITY

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar ésteres de anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo, y a los ésteres así preparados.

5 Los ésteres de anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo son productos conocidos, y son útiles para muchos fines, p.ej. como aditivos dispersantes para aceites lubricantes (véanse las patentes británica 981.850, británica 1.055.337 y EE.UU. 3.576.743). Un éster particularmente útil es el preparado haciendo reaccionar con pentaeritrita un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo. El producto de reacción es usualmente una mezcla compleja de poliésteres.

15 En la patente británica 1.055.337 se da un procedimiento general para preparar estos ésteres. Este procedimiento general comprende esterificar con pentaeritrita el anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, a temperaturas elevadas. Durante la reacción se produce vapor de agua, y éste es eliminado de la zona de reacción a medida que transcurre la reacción. Se puede usar en el procedimiento un disolvente, para facilitar la eliminación de vapor de agua de la mezcla de reacción. Además, la eliminación de vapor de agua se puede facilitar pasando un gas inerte, p.ej. nitrógeno, por la mezcla de reacción (véase la patente de EE.UU. 3.576.743).

25 En todos los procedimientos conocidos para esterificación de anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, con pentaeritrita, el agua de esterificación se elimina de la zona de reacción a medida que transcurre la reacción. Esto es evidentemente deseable, ya que la reacción

30

1 de esterificación en una reacción de equilibrio, y la eliminación del agua se considera necesaria para obtener una conversión satisfactoria del anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo.

5 Un problema asociado con la eliminación del agua es que algo de pentaeritrita se arrastra por la cabeza con los vapores. Así, la expulsión de tales vapores a la atmósfera es ambientalmente inaceptable. Como alternativa, el recipiente de reacción puede estar provisto de un  
10 condensador para condensar el vapor de agua y, si se usa disolvente, los vapores de disolvente. Sin embargo, el enfriamiento necesario para condensar tales vapores tiene como resultado la sublimación de la pentaeritrita presente en ellos, sobre diversas partes del equipo de reacción, p.ej.  
15 en la parte superior del recipiente de reacción, tuberías de cabeza y condensador. La pentaeritrita, que tiene un punto de fusión de aproximadamente  $260^{\circ}\text{C}$ , se deposita como tal o como policondensado de ella. Este ensuciamiento del equipo de reacción es muy indeseable, ya que exige la limpieza  
20 periódica del mismo.

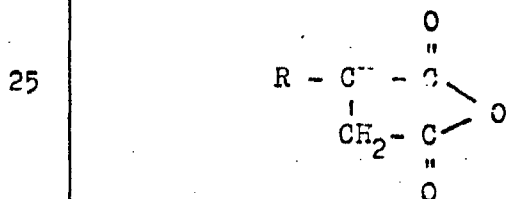
Los solicitantes han hallado ahora, sorprendentemente, que la reacción entre anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo, y pentaeritrita, se puede efectuar en un recipiente de reacción cerrado que supera sustancialmente las desventajas de los procedimientos conocidos.  
25

Este hallazgo se considera sorprendente porque se ha hallado que es innecesario eliminar el agua de esterificación de la zona de reacción durante el curso de la reacción, para conseguir conversiones satisfactorias de los  
30 anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo. En con-

1 - secuencia, la condensación de los vapores ya no es necesaria durante el curso de la reacción, lo que significa que se reduce sustancialmente la cantidad de sublimación de pentaeritrita. Otro hallazgo sorprendente es que la acumu-  
 5 lación de presión dentro del recipiente cerrado es muy baja, es decir, usualmente menor que 5 o 6 bars, lo que significa que la reacción se puede efectuar en un recipiente de reacción cerrado de vidrio, o revestido interiormente de vidrio; en bases teóricas, habría sido de esperar que  
 10 la acumulación de presión fuese demasiado grande para tal recipiente. Un recipiente de reacción cerrado de vidrio, o revestido interiormente de vidrio, es deseable, ya que los reaccionantes y algunos subproductos son ácidos.

15 Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para preparar ésteres de anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, y pentaeritrita, que comprende hacer reaccionar con pentaeritrita un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, caracterizado porque la reacción se efectúa en un recipiente de reacción cerrado.

20 Los anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo a partir de los cuales se preparan los ésteres son productos conocidos, y se pueden representar por la fórmula general:



30 donde R es un grupo alcoholilo o alquenilo que tiene de 30 a 700, adecuadamente de 50 a 400, preferiblemente de 50 a 200 átomos de carbono. El sustituyente hidrocarbilo puede conte

ner grupos no hidrocarbilo, p.ej. grupos cloro o bromo, con tal de que tales grupos no estén presentes en cantidades suficientemente grandes para cambiar la naturaleza de hidrocarburo del sustituyente. Los anhídridos se pueden preparar por técnicas conocidas, tal como haciendo reaccionar un polímero de una olefina, p.ej. olefinas  $C_2$  a  $C_5$ , tal como polibutileno, poliisobutileno o polipropileno, o un cloruro de ella, con anhídrido maleico, o poniendo en contacto una mezcla del polímero y anhídrido maleico con cloro. El procedimiento preferido comprende poner en contacto la mezcla del polímero de la olefina y anhídrido maleico con un defecto molar de cloro, basado en el anhídrido maleico. Aquellos anhídridos preparados a partir de cloruros o usando cloro contienen usualmente pequeñas cantidades de grupos cloro residuales, y son particularmente corrosivos, ya que se forma cloruro de hidrógeno durante la reacción. En vez del anhídrido, se puede cargar en el recipiente de reacción el correspondiente ácido succínico. Tales ácidos se deshidratan fácilmente a temperaturas por encima de  $100^{\circ}C$ , produciendo los anhídridos, que luego se esterifican con pentaeritrita.

La proporción molar entre pentaeritrita y anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, usada en la presente invención, puede variar entre amplios límites. Adecuadamente, la proporción molar entre pentaeritrita y anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo es de 0,25:1 a 4:1, preferiblemente de 0,5:1 a 3,0:1. La pentaeritrita de que se dispone comercialmente puede contener hasta 10% en peso de dipentaeritrita. La temperatura de reacción también puede variar entre amplios límites, siendo adecuadas

1 - las temperaturas de reacción de 140 a 255°C, y siendo pre-  
feridas las de 170 a 230°C. El tiempo de reacción también  
puede variar entre amplios límites, siendo adecuados los  
5 tiempos de reacción de 2 a 48 horas. También puede haber  
un disolvente presente en la mezcla de reacción. Entre los  
ejemplos de disolventes se incluyen hidrocarburos, p.ej.  
xileno, tolueno y aceite mineral; éteres, p.ej. éter dife-  
nílico; cetonas; y clorobenceno. También se puede añadir  
un catalizador de esterificación.

10                   Como se ha indicado antes, la reacción se  
efectúa en un recipiente de reacción cerrado. El término  
"recipiente de reacción cerrado" es bien comprendido por  
los expertos en la técnica, y significa, en lo que se refie-  
re a la presente invención, que no se elimina sustancialmen-  
15 te nada del vapor formado durante la reacción, en particu-  
lar el vapor de agua, de la zona de reacción, durante el  
curso de la reacción. Así, tales vapores no son expulsados  
ni aislados por condensación durante el curso de la reac-  
ción. En consecuencia, sustancialmente la única agua presen-  
20 te en la zona de reacción es la que está disuelta en la mez-  
cla de reacción y la que está presente en la fase vapor.  
Por tanto, no es necesario enfriar ninguna parte del reci-  
piente de reacción durante el curso de la reacción, y en la  
práctica el recipiente de reacción puede estar aislado tér-  
25 micamente, lo que significa que la temperatura interior del  
recipiente de reacción es sustancialmente la misma que la  
de la mezcla de reacción. Dado que no comunica con la atmós-  
fera exterior ninguna parte interior del recipiente de reac-  
ción, tiene lugar una acumulación de presión autógena. Ade-  
30 cuadamente, de 40 a 85% del volumen del recipiente de reac-

1 ción cerrado está lleno de la mezcla de reacción. Al final  
de la reacción, que es cuando se ha conseguido la conver-  
sión deseada del anhídrido, se abre al recipiente de reac-  
ción cerrado y se expulsa el vapor de agua, que no contie-  
5 ne nada o sustancialmente nada de pentaeritrita.

Los productos de reacción obtenidos por el  
procedimiento según la presente invención se pueden traba-  
jar por técnicas usuales, tal como por centrifugación o  
filtración y lavado de los mismos.

10 Los ésteres se pueden usar en una variedad  
de aplicaciones, pero son particularmente adecuados como  
aditivos para aceite, p.ej. combustibles, incluyendo gaso-  
lina y combustibles destilados medios, y petróleo crudo.  
Los ésteres son particularmente adecuados como aditivos pa-  
15 ra aceite lubricante, tal como aceite lubricante mineral.

La invención se ilustrará ahora con referen-  
cia a los siguientes ejemplos. En los ejemplos, el anhídri-  
do succínico sustituido con poliisobutileno se obtuvo pa-  
sando cloro a través de una mezcla de poliisobutileno (PI:  
20 1.000) y anhídrido maleico, de la manera descrita en la so-  
licitud de patente pendiente n° 34599/75, de los mismos au-  
tores que la presente.

#### EJEMPLO I (Comparativo)

25 En un recipiente de reacción abierto, de 1  
litro, de vidrio, se cargan 500 g de un anhídrido succíni-  
co sustituido con poliisobutileno (índice de ácido 1,63 meq  
KOH/g), 112 g de pentaeritrita (proporción molar entre pen-  
taeritrita y anhídrido de 2:1) y 37 g de xileno. Esta mez-  
cla se esterificó a una temperatura de 200°C, con agitación,  
30 durante 24 h. El agua de esterificación se eliminó continua-

1 mente mediante el xileno, que actuaba como agente de trans-  
porte de agua. El agua se separó del xileno mediante un  
dispositivo Dean Stark. El producto de reacción se enfrió  
hasta temperatura ambiente, se diluyó con un volumen igual  
5 de gasolina, y la pentaeritrita sin convertir se eliminó  
por centrifugación. Se halló que la conversión de anhídri-  
do era 96% en peso, basado en la cantidad de anhídrido car-  
gada al recipiente de reacción (índice de ácido del produc-  
to, 0,06 meq KOH/g). Durante la reacción se sublimó pentaer-  
10 ritrita sobre la parte superior del recipiente de reacción  
y sistema de cabeza. Se determinó la cantidad de material  
sublimado, y se halló que era 4% en peso, basado en la can-  
tidad de pentaeritrita cargada al recipiente de reacción.

#### EJEMPLO II

15 En un autoclave cerrado, de 2 litros, de ace-  
ro inoxidable, se cargaron (aproximadamente 60% en volumen)  
815 g de anhídrido succínico sustituido con poliisobutileno  
(índice de ácido 1,63 meq KOH/g) y 184 g de pentaeritrita  
(proporción molar entre pentaeritrita y anhídrido de 2:1).  
20 Esta mezcla se esterificó a una temperatura de 200°C, con  
agitación, durante 24 horas, tras lo cual se abrió el auto-  
clave, el producto de reacción se enfrió hasta temperatura  
ambiente, se diluyó con un volumen igual de gasolina, y la  
pentaeritrita no convertida se eliminó por centrifugación.  
25 Durante la reacción de esterificación, la acumulación de pre-  
sión fue aproximadamente 4 bars. (La acumulación teórica de  
presión es aproximadamente 15 bars, que es la presión de va-  
por del agua a 200°C). Se halló que la conversión de anhídri-  
do era 30% en peso (índice de ácido del producto, 0,10 meq  
30 KOH/g).

1 Se determinó la cantidad de material sublimado en la parte superior del recipiente de reacción, y se halló que era menos de 0,1% en peso, basado en la cantidad de pentaeritrita cargada en el recipiente de reacción.

5 EJEMPLO III

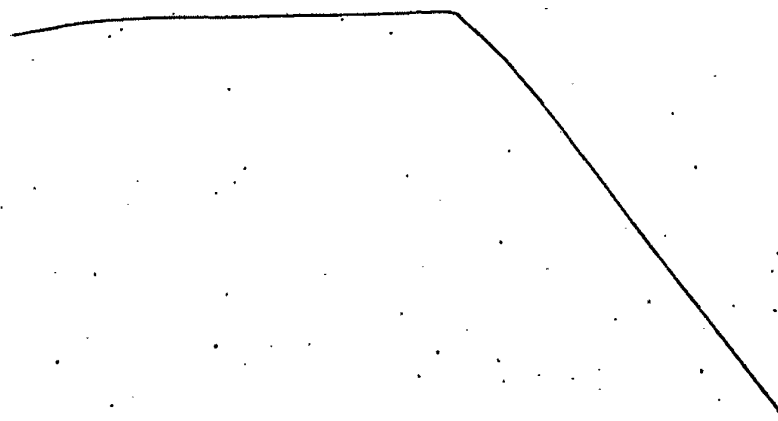
Se repitió el Ejemplo II usando un autoclave revestido interiormente de vidrio, una proporción molar de 1,3:1 entre pentaeritrita y anhídrido, y un tiempo de reacción de 9 horas. Se obtuvieron sustancialmente los mismos resultados que para el Ejemplo II, excepto en que no se halló material sublimado en el reactor, al final de la reacción.

10 EJEMPLO IV

Se repitió el Ejemplo III usando una proporción molar de 1,3:1 entre pentaeritrita y anhídrido, una temperatura de reacción de 220°C y un tiempo de reacción de 12 horas. Se obtuvieron sustancialmente los mismos resultados que para el Ejemplo II, excepto en que la acumulación de presión fué aproximadamente 5 bars, y que no se halló material sublimado en el reactor al final de la reacción.

25

30

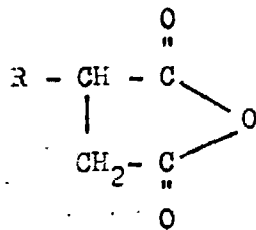


REIVINDICACION

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa tente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1<sup>a</sup>.- Procedimiento para preparar ésteres de anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, y pentaeritrita, que comprende hacer reaccionar con pentaeritrita un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo, caracterizado porque la reacción se efectúa en un recipiente de reacción cerrado.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el anhídrido tiene la fórmula general:



donde R es un grupo alcoholilo o alquenilo que tiene de 50 a 200 átomos de carbono.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, donde la proporción molar entre pentaeritrita y anhídrido es de 0,025:1 a 4,0:1.

4<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, donde la temperatura de reacción

1 es de 140 a 255°C.

5<sup>a</sup>.- "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE ANHIDRIDO SUCCINICO".

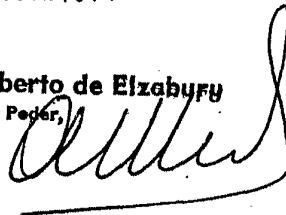
5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26. OCL. 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu  
Por Poder,




10

15

20

25



30