

1984  
261



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**"ESTUDIO TECNICO-ECONOMICO PARA  
LA PRODUCCION DE  
N-FENILMALEIMIDA"**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
**INGENIERO QUIMICO**  
P R E S E N T A :  
**JOSE ALEJANDRO ISLAS GALINDEZ**



México, D. F.

1992

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México




## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

Jurado asignado según el tema:

Presidente: Profra. Martha Albores Velasco  
Vocal: Prof. Carlos Escobar Toledo  
Secretario: Prof. Leonardo Ríos Guerrero  
1er. Suplente: Prof. Fernando León Cedeño  
2o. Suplente: Prof. Walter Moises Ramirez Marquez

Sitio donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Química Orgánica. División de Estudios de  
Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:



Dra. Martha Albores Velasco

Asesor Técnico:



Dr. Leonardo Ríos Guerrero

Sustentante:

José Alejandro Islas Galíndez

## CONTENIDO

CAPITULO I	INTRODUCCION
	OBJETIVOS
CAPITULO II	MEZCLAS DE POLIMEROS
	-POLIMEROS
	-MEZCLAS DE POLIMEROS
	-IMPORTANCIA DE LA MEZCLA DE POLIMEROS
	-MEZCLAS DE RESINAS DE POLICARBONATO
	-MEZCLAS DE RESINAS DE ABS
	-OTRAS MEZCLAS POLIMERICAS
	-PROCESOS PARA PRODUCIR MEZCLAS DE POLIMEROS
	-COSTOS PARA PRODUCIR MEZCLAS DE POLIMEROS
	-TABLAS COMPARATIVAS DE MEZCLAS DE POLIMEROS
CAPITULO III	IMIDAS
	-AMIDAS
	-TAUTOMERIA
	-IMIDAS
	-SINTESIS DE ARILMALEIMIDAS
	<b>N-FENILMALEIMIDA</b>
	-CARACTERISTICAS Y PRINCIPALES SINTESIS
	-TIPOS DE REACCION DE N-FENILMALEIMIDA
	-POLIMERIZACION DE N-FENILMALEIMIDA
	-PAISES DONDE SE HA ESTUDIADO LA NFM
	-APLICACIONES Y COMPUESTOS CON QUE SE HA TRABAJADO
	-CARACTERISTICAS DE SUS COPOLIMEROS
	-DISTRIBUIDORES
CAPITULO IV	TRABAJOS EXPERIMENTALES PARA OBTENER
	<b>N-FENILMALEIMIDA</b>
	-OBTENCION DE ACIDO MALEANILICO
	-OBTENCION DE N-FENILMALEANIDA
	-OBTENCION DE N-FENILMALEIMIDA EN UN SOLO MATRAZ DE REACCION
	-TRATAMIENTO DE ACIDO MALEANILICO CON PENTOXIDO DE FOSFORO
	-TRATAMIENTO DE ACIDO MALEANILICO CON CAPROLACTAMA Y ACIDO SULFURICO

	-TRATAMIENTO DE ACIDO MALEANILICO CON ACIDO SULFURICO COMO CATALIZADOR Y TOLUENO COMO DISOLVENTE
	-OBTENCION DE N-FENILMALEIMIDA CON ACIDO SULFURICO COMO CATALIZADOR Y XILENOS COMO DISOLVENTE
	ESCALAMIENTO DE LA OBTENCION DE NFM CON ACIDO SULFURICO COMO CATALIZADOR Y XILENOS COMO DISOLVENTE
CAPITULO V	EVALUACION DE LOS METODOS DE OBTENCION DE NFM EN EL LABORATORIO
	ESPECTROS Y FIGURAS
CAPITULO VI	ESTUDIO ECONOMICO PRELIMINAR PARA LA PRODUCCION DE N-FENILMALEIMIDA EN MEXICO
	-POSIBILIDAD DE ACCEDER AL MERCADO DE MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA DE MONOMEROS
	-ANALISIS DE DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCION DE N-FENILMALEIMIDA
	-PRODUCTORES EN EL PAIS DE MATERIAS PRIMAS
	-PRECIOS NACIONALES DE MATERIAS PRIMAS
	-PRECIOS INTERNACIONALES DE MATERIAS PRIMAS
	-BALANCE DE MATERIALES PARA PRODUCIR NFM
	-EVALUACIONES ECONOMICAS PARA LA PRODUCCION DE N-FENILMALEIMIDA EN MEXICO
CAPITULO VI	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
CAPITULO VI	BIBLIOGRAFIA

## CAPITULO I INTRODUCCION

Este trabajo forma parte del macroproyecto denominado "Funcionalización de polímeros para aleaciones con plásticos de ingeniería vía extrusión reactiva", en el que participan instituciones como la Universidad de Guadalajara, Universidad Autónoma Metropolitana y la Universidad Nacional Autónoma de México con el Instituto de Materiales, Instituto de Física y la Facultad de Química, con la colaboración y apoyo de CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) y de IRSA (Industrias Resistol S.A.) que dentro de sus políticas de desarrollo contempla el apoyo a la investigación y a investigadores en el país. Como tal, es solo una parte de todas las investigaciones que se realizan para cubrir los objetivos del macroproyecto.

La revolución en el campo de los nuevos materiales plantea la alternativa de aumentar la compatibilidad de mezclas y aleaciones de polímeros, así como la síntesis de copolímeros estructurados y funcionalizados con grupos compatibles con los materiales que se han de mezclar, para obtener materiales más económicos y con mejores características y / o propiedades de uso, duración, apariencia y resistencia.

La obtención de este tipo de polímeros o copolímeros se ve restringida por la carencia de monómeros con precios razonables, uno de los cuales es la *N*-Fenilmaleimida. Esta sustancia tiene múltiples aplicaciones, especialmente en plásticos de ingeniería resistentes al calor, flama, esfuerzo, elongación o tensión; es por esto que la producción de *N*-Fenilmaleimida en México resulta atractiva, pues tiene características adecuadas para utilizarse en aleaciones poliméricas con resultados favorables en la industria automotriz, eléctrica y electrónica y en toda aquella que sus requerimientos de resistencia, duración, uso y apariencia exijan mayores resultados con menores costos.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio técnico realizado en el laboratorio para optimizar el proceso de obtención de la *N*-Fenilmaleimida y un estudio económico preliminar para evaluar la posibilidad de producir el monómero en México, y contemplar la posibilidad de producirlo a niveles industriales.

Después de la revisión bibliográfica correspondiente y de evaluar en el laboratorio algunos métodos descritos en la literatura de patentes, se logró optimizar la obtención del monómero con un rendimiento de 98.2 %, empleando anilina, anhídrido maleico y ácido sulfúrico como catalizador.

Se estudio la factibilidad de obtener las materias primas en el mercado nacional con la evaluación de costos a precios nacionales e internacionales. Con lo anterior se efectuó una estimación de costos de operación y mantenimiento e inversión para conocer si económicamente es rentable el proyecto y continuar con pruebas en planta piloto.

Los resultados de esta evaluación técnica-económica demuestran que es factible producir el monómero en México por la existencia de materias primas y rentabilidad.

Se esperan los resultados de otros trabajos incluidos en el macroproyecto para continuar con las evaluaciones de producción de este monómero.

## OBJETIVOS

- 1.-Sintetizar n-Fenilmaleimida.
- 2.-Evaluar las características del producto obtenido y compararlas con las de un producto comercial.
- 3.-Optimizar un proceso de obtención de N-Fenilmaleimida.
- 4.-Realizar un estudio económico preliminar para evaluar la posibilidad de producir N-Fenilmaleimida en México con el proceso optimizado.



## CAPITULO II MEZCLAS DE POLIMEROS

### POLIMEROS

#### Definición:

Polímero es una molécula muy grande formada por la unión de muchas moléculas pequeñas llamadas monómeros. Las propiedades de una molécula varían al modificar su tamaño y su estructura (1).

#### Polímeros termoplásticos:

Materiales poliméricos que se reblandecen o funden por calor para formar un producto. Si se les vuelve a aplicar calor tienen la posibilidad de fundirse nuevamente y moldear un producto igual o diferente. Como ejemplo de estos materiales están las resinas de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), PVC (policloruro de vinilo), PC (policarbonato), PET (politereftalato de etileno), PS (poliestireno), PA (poliacrilato), PP (polipropileno), PE (polietileno de alta y baja densidad), etc. (2)

#### Polímeros termofijos:

Materiales poliméricos que una vez que han sido transformados en una pieza o artículo por calor o polimerización, al aplicarles nuevamente calor se degradan o carbonizan eliminando toda posibilidad de ser reprocesados. Como ejemplo de estas resinas son EP (copolímero etileno-propileno), PF (polifenol formaldehído), MF (melamina formol, UP (poliurea), UF (urea formaldehído), etc. (2)

El interés de este trabajo se enfoca en los materiales termoplásticos, por lo que solo se manejarán este tipo de productos en adelante.

### MEZCLAS DE POLIMEROS

Los materiales poliméricos poseen características que le imparten sus estructuras particulares. Las propiedades que no poseen los homopolímeros sencillos pueden ser activadas por combinación de polímeros. Se emplean métodos químicos y físicos para la obtención de características balanceadas deseables para una aplicación en particular.

Entre las propiedades que principalmente se desea modificar en los materiales plásticos están las siguientes:

- resistencia al impacto
- procesabilidad
- resistencia a la tensión
- resistencia al calor
- tenacidad
- rigidez
- dureza de superficie
- resistencia química
- retardadores de flama.

Los copolímeros de las mezclas pueden ser completamente miscibles con algún otro, ó pueden ser inmiscibles ( ó parcialmente inmiscibles) y formar dos fases. Algunas veces una fase es una mezcla de dos o más polímeros.

La mezcla de 2 o mas polímeros da como resultado una combinación de propiedades iniciales de cada uno de los materiales involucrados, los cuales pueden ser polímeros sencillos, copolímeros o plásticos reforzados, particularmente aquellos que se producen por molde de inyección y con extrusión para plásticos de ingeniería.

#### IMPORTANCIA DE LA MEZCLA DE POLÍMEROS

Las mezclas de polímeros termoplásticos (homopolímeros y/o copolímeros) aunque es una pequeña fracción de un total de mercado en los termoplásticos, está creciendo rápidamente en ventas. Muchas de las nuevas formulaciones son combinaciones de polímeros termoplásticos en mezclas de fase simple o mezclas de dos fases. Las mezclas se han empleado por su efectividad y costo en homopolimerizaciones, copolimerizaciones o polímeros reforzados con fibra de vidrio. El desarrollo de mezclas es usualmente de bajo costo, menor riesgo y mayor consumo que el desarrollo de nuevos materiales por polimerización.

Las propiedades de las mezclas pueden ser seleccionadas para cada aplicación variando los materiales y/o las proporciones de los mismos, lo que se puede predecir a partir de las rutas

típicas; regularmente sobresalen las propiedades del material que está en mayor cantidad.

Muchos de los desarrollos en el trabajo de mezclas poliméricas se han efectuado por moldeo de inyección o extrusión intentando obtener propiedades específicas, mientras que algunas veces los materiales encontrados tienen mayor resistencia al esfuerzo, mejor resistencia al calor, mayor resistencia al impacto, mejores acabados etc.

Pueden usarse polímeros con buena resistencia química, retardantes de flama, propiedades eléctricas, etc., para mezclarse por ejemplo con polímeros de impacto y estos adquieren esas propiedades.

Las mezclas otras veces se modifican por la adición de fibras o refuerzos para proporcionar resistencia al esfuerzo.

La procesabilidad o facilidad para extruir o moldear por inyección, se mide por el flujo de fundido o el índice de fusión bajo condiciones específicas. La procesabilidad o dificultad en el proceso está dada por el mezclado en el polímero, así la dificultad de procesar poli fenil óxido disminuye cuando se procesa con poliestireno por su gran miscibilidad. Un ejemplo de esto es el producto Noryl, de la compañía General Electric, que está basada en esta mezcla.

Así se han encontrado a numerosas mezclas comerciales que contienen propiedades balanceadas para aplicaciones especiales, aunque frecuentemente cuando se implanta una propiedad se deteriora otra.

Los dos grupos de mezclas más estudiadas son las mezclas de resinas de policarbonato y las de resinas de ABS.

#### MEZCLAS DE RESINAS DE POLICARBONATO

Los policarbonatos aromáticos basados en la polimerización de moléculas alternadas de grupos fósgenos y bisfenólicos son valiosos en termoplásticos de ingeniería porque estos materiales son compactos, rígidos, tienen alta resistencia al impacto, resistencia a la flama y buen endurecimiento térmico. Estos son muy usados en compuestos de moldeo, especialmente en la industria automotriz y eléctrica.

Sin embargo, los policarbonatos son difíciles de moldear, y son susceptibles a romperse, en presencia de disolventes como la gasolina. A bajas temperaturas, su resistencia al impacto es baja y aumenta con el incremento de la temperatura. Sus costos de producción por moldeado pasan de \$1.70 /lb (4), resultando un alto precio en comparación con otros materiales. Debido a esto se emplean en mezclas, con resinas de ASS o poliésteres, para reducir sus costos.

Cuando las resinas de policarbonato se mezclan con ASS son más fáciles de procesar y disminuyen sus costos casi hasta la mitad.

La matriz de estireno-acrilonitrilo también es compatible con policarbonato, en la fase dispersa del caucho de ABS, y tiende a reforzar la mezcla entera. La resistencia al impacto de la mezcla es notablemente superior a la resistencia al impacto de policarbonato. Muchas de las propiedades mecánicas de la mezcla policarbonato/ ASS son intermedias de las propiedades de los materiales sin combinar. El acrilonitrilo contenido en el ASS proporciona propiedades, como la resistencia a los disolventes.

Las mezclas de policarbonato y ABS se combinan con fibras y se obtienen materiales reforzados. Algunos ejemplos de este tipo de mezclas son los materiales Proloy de la compañía Borg-Wagner, Bayblend de la compañía Bayer, Pulse de la compañía Dow Chemical, y algunos grados de la Multilon de la compañía Teijin Chemical (4).

Existen otros polímeros estirénicos que son compatibles con policarbonato y que se usan en mezclas comerciales. Por ejemplo el Arloy de la compañía Arco es una mezcla policarbonato con un copolímero de estireno y anhídrido maleico. Los copolímeros de block como estireno-butadieno-estireno también se usan para este propósito, ejemplo de esta mezcla es el material Kraton de la compañía Shell (4).

Las mezclas de policarbonato con poliéster le proporcionan resistencia a disolventes; el polibutilen tereftalato (PBT) es especialmente favorecido ya que sus cristales, y polímeros cristalinos son resistentes a la presión. Ejemplos comerciales de policarbonato-PBT son Xenozyl de la compañía General Electric,

Makroblend de la compañía Mobay, Tafion de la compañía Indemitsu Petrochemical. Modificadores de impacto y rellenos de refuerzo son frecuentemente usados en mezclas que contienen PET o PET(4).

Las poliolefinas también se usan en pequeñas cantidades con policarbonato o con mezclas de policarbonato-poliéster, entre ellas el LDPE (polietileno de baja densidad lineal), polipropileno, caucho de EP (copolímero de etileno propileno), EPDM (Caucho dieno etileno-propileno), poliisobutileno y copolímeros de etileno y acrilato de etilo. Un ejemplo de estos copolímeros es la Bakelite de la compañía Union Carbide y el DPD 6169 que es un copolímero S1/19 de etileno y acrilato de etileno (4).

Se han sugerido los copolicarbonatos y policarbonatos modificados como bases para mezclas, pero no se cuenta con información de mezclas comerciales que ejemplifique estas mezclas.

#### MEZCLAS DE RESINAS DE ABS

Las resinas de ABS son dispersiones de partículas de caucho de polibutadieno en la matriz de un copolímero rígido de estireno y acrilonitrilo. Las resinas de ABS se usan en mezclas poliméricas por su alta compatibilidad y su relativo bajo precio.

La mezcla de ABS con PVC es rígida, resistente al impacto. Donde el ABS da resistencia química y el PVC funciona como retardante de flama en las mezclas.

El ABS se usa en mezclas con copolímeros de estireno/anhidrido maleico (SMA copolímero) o con terpolímeros como estireno / anhidrido maleico/ acrilonitrilo (SAMA terpolímero) ó estireno / anhidrido maleico / metil metacrilato (SMAMM terpolímero). El anhidrido maleico contenido en polímeros es interesante por la reactividad de los grupos anhidrido encontrados en muchas cadenas poliméricas. Esta reactividad le permite hidrolizarse, esterificarse, imidizarse o entrecruzarse alterando las propiedades de los copolímeros y sus mezclas(4).

#### OTRAS MEZCLAS

Otras mezclas termoplásticas también han alcanzado un incremento comercial, y que están basadas en poli fenil óxido

(PPO), poliésteres termoplásticos, nylons, y resinas acetal. Mezclas de poliolefinas y resinas de alto precio como poliacrilatos que se encuentran en desarrollo.

Las propiedades mecánicas que se desean de poli(fenil óxido) han sido difíciles de explotar debido a la dificultad de procesarlas. La General Electric desarrollo mezclas miscibles de PPO con poliestireno y las introdujo en su producto llamado Noryl. En recientes desarrollos existen otros polímeros de estireno que tienen como propósito mezclarse con PPO (4).

En mezclas de poliéster y nylon se incrementa la tenacidad y se puede reforzar con fibra de vidrio. Las mezclas de poliésteres con LDPE dan procesabilidad, reduce costos y reduce la capacidad de absorción de humedad. La adición de PET o PET da una superficie con brillo y reduce costos (4).

Mezclas de nylon con poliolefinas tienen una alta resistencia al impacto y mas bajo costo que el nylon solo. El Nylon es mezclado con el ABS y compatibilizadores comercialmente. Tiene una alta resistencia al impacto con resinas de acetal, y se producen comercialmente con la adición de un elastomero (1).

Se espera que la comercialización de estas mezclas de poliolefinas con otros y varios cauchos será prominente, debido a que estas tienen alta resistencia al impacto y una gran resistencia al desarrollo de rompimiento de tensión.

#### PROCESOS PARA PRODUCIR MEZCLAS

Las mezclas son producidas por la combinación de polímeros en forma fundida, soluciones o latex. El mezclado batch es el más común, el proceso continuo de mezclado se utiliza en las mezclas comerciales (4). La técnica más usada es el mezclado laminar de material fundido de componentes de alta viscosidad. La alimentación puede ser con un prefundido antes de mezclar o del mezclado del sólido, pellets o chips, o tal vez por un premezclado en vaso, mezclado de cinta u otra técnica (4).

Las mezclas de 4 o mas componentes puede hacerse por el mezclado de todos los componentes de una vez, sin embargo, lo más frecuente de las mezclas multicomponentes son hechas preparando intermedarios de mezcla por mezcla, conteniendo algunos de los

componentes y finalmente el mezclado de todas la mezclas, variando las cantidades de materiales para obtener las características deseadas finalmente.

#### COSTOS DE PRODUCCION DE MEZCLAS DE POLIMEROS

El costo de los materiales es mayor que el de producir las mezclas ya que los costos de conversión incluyen cargas de capital para el equipo, cargas de energía para calentamiento y operación del equipo y labor de carga para el operador. El costo típico de conversión es de 5-10 cent./lb de mezcla (\*), con carga de capital representando a lo largo del proceso.

#### TABLAS COMPARATIVAS DE MEZCLAS DE POLIMEROS

TABLA 1

LIDERES PRODUCTORES DE RESINAS TERMOPLASTICAS (*)		
COMPAÑIA	MARCA COMERCIAL	COMPOSICION
Arco	Arloy	S/HA y PC
Basf	Triblend	PC/ASA
Borg Warner	Proloy	ABS/PC
	Cycovin	ABS/PVC
Celanese	Celanex	PBT/PET
	Duralloy	PBT modificado
Dow	Pulse	PC/ABS
Do Pont	Rymite	PET modificado
General Electric	Xenoy	PC/ABS
	Lexan	PC/PE
	Valox	PBT/PET
	Xenoy 3000	PC/poliéster
	Taflon SC-250	PC/ABS
Ideimitsu		
Petrochemical		
Mobay	Bayblend	PC/ABS
	Makroblend	PC/PET
Monsanto	Cadon	ABS/SMAN
	Triax	Nylon/ABS
Rohm & Haas	Kydex	PVC/acrilico
Shulman	Polyman	ABS/PVC
Sumitomo Corp.	DKE	PVC/acrilato
Teijin Chemical	Multilon T2000	PVC/ABS
	Multilon AM 9000 series	PC/PET

TABLA 2

MEZCLAS TERMOPLASTICAS COMERCIALES (4)			
MARCA COMERCIAL	COMPOSICION	COMPANIA	PRECIO(c/lb)
Acryloid	MBS	Rohm & Haas	115-139
Arley	PC/SMA	Arco Chemical	130-140
Bayblend	PC/ABS	Mobay	146
Cadon	ABS/SMA/M	Monsanto	115-122
Cycolac	ABS, PVC/ABS	Borg Warner	91-120
Noryl	PPO/HIPS	General Elec.	152
Pocan	PBT y modif.	Mobay	158-196
Prevex	PPO cop./HIPS	Borg Warner	157-189
Pulse	PC/ABS	Dow Chemical	134-149
Triax	Nylon/ABS	Monsanto	170-175
Valox	PET/PBT f.v.	General Elec.	156
Xenoy	PC/PET, PC/PBT	General Elec.	183-200

f.v. fibra de vidrio

TABLA 3

RESUMEN DE PROPIEDADES DE MARCAS COMERCIALES (4)					
RESINAS MODIFICADAS DE ABS					
MARCA	RESISTENCIA TENSION (psi)	120D IMPACTO 1/8 ft/lb	MODULO TENSION (15 <sup>3</sup> psi)	ESFUERZO FLEXIBLE (10 <sup>3</sup> psi)	TEMP. DEFLEX (°F)
Rovel 401	5600	15.3	2.8	7.7	197
XT 250	5000	6.5	4.3	4.0	188
Blendex	7347	4.4	4.4	-	166
Cadon 112	5200	6.0	3.2	8.0	223
Lustran	6500	6.5	3.2	9.2	176
Proloy	6500	10.5	3.3	11.2	211
Polyman	7000	3.0	-	-	195
RESINAS MODIFICADAS DE PC					
Arloy	6600	12	-	12	248
Bayblend	8500	10.5	3.8	13	240
Multilen	8200	11.4	-	11.0	268
ProloyH20	6300	11.0	3.1	10.5	211
Pulse S30	7500	12.0	-	12.0	230
Xenoy	5500	15.0	2.3	6.5	140



## CAPITULO III

### IMIDAS

#### AMIDAS

Se consideran como amidas de ácidos carboxílicos a todos aquellos compuestos en los cuales el grupo hidroxilo del carboxilo está sustituido por un grupo  $-NH_2$  o por un grupo  $-NH$  sustituido, es decir, que además de las amidas sencillas, derivados inmediatos del amoníaco, debemos considerar también las amidas alquiladas (o ariladas) en el nitrógeno, a las que se denomina mono- o dialquil- (o aril-) amidas, así como aquellos compuestos que contienen varios restos de acilo unidos al mismo átomo de nitrógeno a los que denominamos imidas o acil imidas (5).



amida  
primaria



monoalquil-  
amida



di alquil-  
amida



imida



acil imida

La preparación de amidas se realiza por dos procedimientos:

-1) Por acilación de amoníaco o de las aminas

-2) Por adición de agua o de otros compuestos hidroxilados a los nitrilos.

Si en lugar de agua se adicionan al grupo nitrilo otros compuestos polares se producen en general los derivados imídicos.

La reactividad del grupo carbonilo de las amidas es considerablemente inferior a la de los ácidos, ésteres y anhídridos. No obstante, por la capacidad de reacción de su grupo  $NH_2$  presentan una serie de reacciones nuevas donde la más importante es la reacción del hidrógeno amídico, ya que se muestra la capacidad de emigración, que determina la tautomería amida-imida.

El grupo amida se caracteriza por asociarse fuertemente lo que aumenta los puntos de ebullición y fusión de estos compuestos con respecto a otros grupos funcionales.

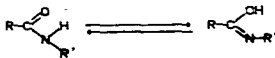
Además, el hidrógeno amídico posee cierta acidez que debe ser

atribuida a la acción exaltadora de la acidez que el grupo acilo ejerce sobre los átomos de hidrógeno del amoniaco y que alcanza aproximadamente la acidez del agua ( de igual modo que la acidez del agua crece hasta la de los ácidos carboxílicos por introducción del grupo acilo ). Recíprocamente, la misma acción del grupo acilo disminuye la basicidad del grupo  $\text{NH}_2$  hasta dejarla igualmente en el grado de la del agua. En consecuencia, las amidas son frente al agua sustancias anfóteras, de reacción prácticamente neutra, que forman sales fácilmente hidrolizables, tanto con los ácidos fuertes (aproximadamente del tipo de los alquilatos), y que de algún modo igual que las amidas son susceptibles a tautomerizarse en las sales de la forma imídica correspondiente.

#### TAUTOMERÍA AMIDA-IMIDA

Cambiando un proton del átomo de nitrógeno de una amida al oxígeno del carbonilo y ajustando la distribución de electrones, se obtiene un isómero conocido como imida. Las dos formas son tautómeras, una de la otra del griego -to auto, el mismo + mer, unidad) (a).

El termino tautómero se uso igualmente en forma intercambiable con la palabra isómero, pero ahora se usa con mayor frecuencia para designar los isómeros que pueden intercambiarse por movimiento de un proton (normalmente la transposición de electrones acompaña estas mudanzas). Los equilibrios tautoméricos se establecen rápidamente cuando los átomos de cualquiera de los extremos son nitrógeno u oxígeno; tal es el caso en la siguiente ecuación:



amida

imida

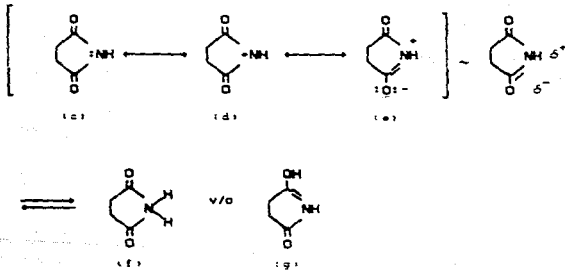
El equilibrio amida-imida es muy desigual, siendo la forma amida predominante en la mayoría de las condiciones. La explicación de esta desigualdad puede radicar en el hecho de que la forma canónica (a) debe contribuir mucho más a la amida que la (b) contribuye a la imida.



### IMIDAS

Las imidas son compuestos que contienen el grupo funcional  $-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}$  (derivados diacilo del amoníaco) y contienen dos grupos acilo atacando al mismo nitrógeno realizando la acidez del grupo  $\text{NH}$  presente en las amidas, y su química se parece mucho a la de las amidas, y otros derivados funcionales de los ácidos carboxílicos. Así por ejemplo, las imidas sufren de reacciones de sustitución nucleofílica con buenos nucleófilos (\*).

Las imidas, no tienen propiedades básicas en solución acuosa el par electrónico del nitrógeno está parcialmente deslocalizado sobre los grupos carbonilo, como lo indican las estructuras (c), (d) y (e). Se ha propuesto que la adición de un protón a uno de los oxígenos de la imida (g) es más favorable que la adición al nitrógeno, pero aún así, las imidas son esencialmente neutras en solución acuosa (g).



Debido a los dos grupos carbonilo adyacentes al nitrógeno, el hidrógeno  $\text{N}-\text{H}$  de una imida es bastante ácido para ser removido por

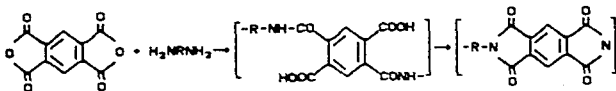
bases moderadamente fuertes (8).

Al igual que otros, los anhídridos cíclicos reaccionan con amoníaco para dar amidas. En este caso el producto contiene los grupos  $-\text{CONH}_2$  y  $-\text{COOH}$ . Si se calienta esta amida-ácido, se pierde una molécula de agua, se forma un anillo y se obtiene una sustancia donde el nitrógeno está unido a dos grupos acilo, los compuestos de este tipo se denominan imidas.



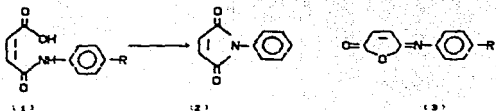
Se observa que se forman con facilidad en los casos donde el anillo contiene 5 o 6 miembros, siendo los de 6 miembros generalmente más estables, a menos que un doble enlace exocíclico este presente como en las imidas, entonces el anillo de 5 miembros es menos tenso y más estable.

Una diamina que se condensa con un dianhídrido tetracarboxílico da un producto polimérico (un ácido poliámico), el cual puede perder agua para dar una políimida (10), como se dijo anteriormente.



#### SÍNTESIS DE ARILMALEIMIDAS

La síntesis estándar para N-arilmaleimidas ( 11) es la deshidratación de ácidos N-arilmaleámicos con anhídrido acético conteniendo acetato de sodio a temperaturas abajo de 100°C.



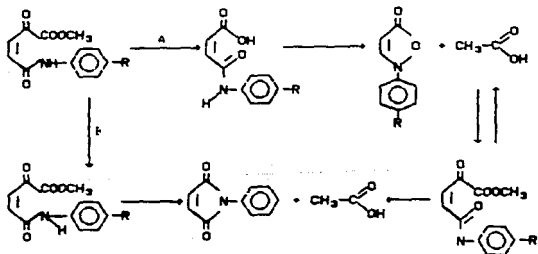
El anhídrido acético sin acetato de sodio da isoimidas con bajos rendimientos.

Se ha propuesto que las isoimidas son los productos primarios de estas reacciones de deshidratación a temperaturas moderadas, y que los productos imida son formados por el rearrreglo de las isoimidas, puesto que cuando las isoimidas se tratan con anhídrido acético conteniendo acetato de sodio, a temperaturas de 65 a 68°C, ocurre el arreglo a la correspondiente maleimida.

La velocidad de reacción de rearrreglo se incrementa en compuestos con anillos aromáticos deficientes de electrones.

El acetato de sodio es un catalizador más potente que el ácido acético. El rearrreglo en el disolvente solo, es pequeño comparado con el rearrreglo ocurrido en presencia del catalizador.

El primer paso en la reacción de deshidratación es la formación del anhídrido, para posteriormente formarse ácido acético y la sal de ácido maleánico, estas especies pueden perder ácido acético en uno de los dos caminos (12).



Otra forma de preparar arilamidas es por medio de la deshidratación de ácidos maleámicos con pentóxido de fósforo, ácido sulfúrico u otros agentes dehidrolizantes, superando las características que provee al medio la deshidratación con cloruro acético (13).

#### N-FENILMALEIMIDA

#### CARACTERÍSTICAS Y PRINCIPALES SÍNTESIS



La N-Fenilmaleimida  $C_{10}H_7O_2N$ , peso molecular 173.16 g / mol, se encuentra como cristales de color amarillo canario, con punto de fusión de 85-89°C. en su forma comercial puede ser en polvo. Es soluble en dimetil acetato, acetona, cloroformo, benceno, ciclohexano y xileno (en cualquier tipo). Es altamente irritante.

Su primeras síntesis datan de fines del siglo pasado, y los métodos de obtención han evolucionado hasta la fecha. Algunos de métodos de obtención de n-Fenilmaleimida son:

- 1) Destilación seca de sal de anilina de ácido málico (1885, 1887) (14).
- 2) Tratamiento de sal de anilina de ácido málico con pentóxido de fósforo (1899) (15).
- 3) Tratamiento de ácido maleánico con tricloruro de fósforo o con pentóxido de fósforo (1956). Método de obtención en el que la formación de n-fenilmaleimida es un producto intermediario, y el que se obtiene en tres minutos con 57% de rendimiento (16).
- 4) Tratamiento de anhídrido maleico con aminas primarias en disolventes orgánicos, obteniendo el ácido maleánico, el cual es destilado azeotrópicamente para obtener 97.5% de n-Fenilmaleimida (1984) (17).
- 5) Tratamiento de anhídrido maleico con anilina en presencia de un disolvente orgánico, lactamas y ácido sulfúrico como

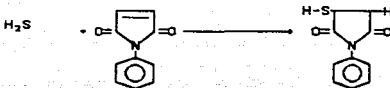
catalizadores, obteniendo 95.1% de N-Fenilmaleimida (1986) (19).

6) Condensación de anhídrido maleico con arlamidas en presencia de catalizadores ácidos y xilenos como disolvente, para obtener 96.7% de n-Fenilmaleimida (1986)(19).

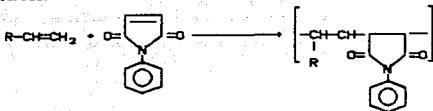
#### TIPOS DE REACCION DE N-FENILMALEIMIDA

La N-Fenilmaleimida se caracteriza por tres tipos de reacción (20):

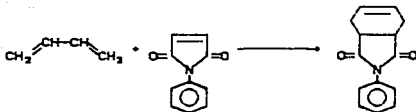
a) Reacciones de sustitución y adición:



b) Reacciones de copolimerización con etileno y compuestos que tienen el grupo vinilo, que producen compuestos de cadena saturada:



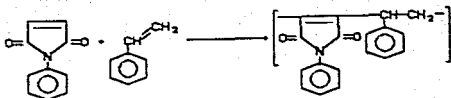
b) Reacciones de Diels-Alder con dienos que contienen agrupamiento C=C conjugados. Se forman compuestos de adición cíclicos, como los anhídridos de ácidos ciclohexenodiarboxílicos:



#### POLIMERIZACION DE N-FENILMALEIMIDA

La doble ligadura C=C del agrupamiento -C-CH=CH-C-, que contiene un enlace etilénico y dos radicales carbonilo es muy deficiente de electrones, por lo que sus polímeros se caracterizan

por reacciones de adición, ya que la doble banda de los dos átomos de carbono se rompen con la adición de reactivos (21):



#### PAISES DONDE SE HA ESTUDIADO LA N-FENILMALEIMIDA

La N-Fenilmaleimida ha sido estudiada en diferentes países del mundo, pero principalmente en Japon y Estados Unidos. Otros países que también han incurrido a su estudio durante los últimos años son: Egipto, Italia, India, URSS, Dinamarca, España, Australia, Hungría, Checoslovaquia, Cuba, Polonia, Yugoslavia, Alemania, Taiwan, Francia Chile y Belfast, y últimamente también Mexico.

#### APLICACIONES Y PRINCIPALES COMPUESTOS CON QUE SE HA TRABAJADO

Se han encontrado muy diversas aplicaciones a la N-Fenilmaleimida los cuales podemos dividir en tres grupos:

- Polímeros: Fabricación de copolímeros transparentes y coloridos moldeables (22,23,24,25), resistentes al calor, la flama, el impacto (26,27,28). Con los materiales obtenidos se han construido moldes y materiales semiconductores (29), fibras, lentes y discos ópticos (30), partes mecánicas (31), registradores térmicos (32)
- Compuestos: Se realizan investigaciones para que forme parte de ácidos granulares de lidas (33), agroquímicos (34), fungicidas y agentes antimicrobianos (35), inhibidores químicos (36), agentes absorbentes de agua (37), drogas (38).
- Reacciones específicas: La N-Fenilmaleimida se emplea como cicloaductor en la Reacción de Diels-Alder (39,40,41), y en la obtención de algunas sustancias como la benzaldoxima (42).

Con las sustancias que se han hecho copolimerizaciones son: metacrilato (43), polieter sulfona (44), policarbonato (45), acrilonitrilo (46), polifenil óxido (47), estireno (48), ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) (49), PVC (polivinilo de cloruro)(50), glucol furanodiol (51), poliacrilato (52), glicol



polietileno (53), anhídrido maleico (54), etiloxazolina (55), butadieno (56), polivinilacrilato (57), isobutileno (58), etileno (59), polioxaetileno (60).

#### CARACTERÍSTICAS DE SUS COPOLÍMEROS

La forma de copolimerizar la N-Fenilmaleimida ha sido por emulsión y suspensión. Obteniendo diferentes productos con incrementos en estabilidad térmica, resistencia al esfuerzo, resistencia química, etc; en los que cada uno de ellos han llegado a tener diferentes características como las siguientes:

- Resistencia al impacto hasta 73 Kg cm / cm<sup>2</sup> (61)
- Resistencia a la tensión hasta de 670 Kg / cm<sup>2</sup> (62)
- Esfuerzo flexible de 593 Kg / cm<sup>2</sup> (63)
- Elongación hasta del 30 % (64)
- Resistencia de 1000 h a 110°C con 12 % de distorsión. (65)
- Resistencia de 130 h a 255°C con 14 % de distorsión. (66)
- Resistencia de 500 h a 240°C sin distorsión. (67)
- Resistencia a solventes como queroseno (68), gasolina (69,70), tolueno (71), surfactantes (72), químicos (73).
- Transparencia a la luz hasta de 92 %. (74)
- Baja refrigerancia (75)
- Rango de flamabilidad de V-O (76)

Además de proporcionar los más finos acabados sin burbujas cuando esta seco, cuando se llevan a cabo reacciones poliméricas en materiales terminados.

#### DISTRIBUIDORES

Durante los últimos 6 años, diferentes compañías han producido y comercializado N-Fenilmaleimida, estas son de origen japonés con distribuidores en todo el mundo, principalmente en Estados Unidos y Alemania.

Las compañías que distribuyeron el monómero en 1991 son (77):

- Chugal Buyeki (America) Corp.
- Nitto Chemical Industry Co., LTD.
- Miki Sangyo (USA) Inc.
- Mitsubishi International Corp.
- R.S.A. Corp.

-Cheate Linz U.S. Inc.

-Janssen Chemica, Div. Janssen Pharmaceutica

todas ellas con oficinas en Estados Unidos y Mitsubishi  
Internacional Corp. con oficinas también en México.

CAPITULO IV  
TRABAJOS EXPERIMENTALES PARA OBTENER N-FENILMALEIMIDA

-Los puntos de fusión se determinarán con un aparato Fisher-Johns y con un aparato de calorimetría diferencial de barrido Dupont mod. 9900.

-Los espectros de infrarrojo se determinarán con un Espectrofotómetro de rejilla Perkin-Elmer mod. 399 B y los de resonancia magnética nuclear con un espectrofotómetro Varian mod. 390.

TECNICAS DE OBTENCION DE N-FENILMALEIMIDA

TECNICA No 1

a) OBTENCION DE ACIDO MALEANILICO (14)

Se adaptó la técnica descrita en Organic Synthesis (14) como sigue:

-En un matraz de dos bocas de 500 ml, equipado con agitador magnético, embudo de adición y termómetro se disolvieron mediante agitación 19.6 g (0.2 moles) de anhídrido maleico en 250 ml de éter anhidro. Se adicionó lentamente, mediante el embudo de adición una solución de 18.2 ml (0.2 moles) de anilina en 20 ml de éter anhidro. Se agitó la mezcla durante una hora. Después de lo cual se enfrió la solución hasta 15-20°C con agua helada y se filtró a presión reducida el producto obtenido.

El rendimiento fue de 93.1 %, con un punto de fusión de 204-208°C.

IR (ca-1) 1440, 1530, 1690, 3050, 3270 (espectro 1)

b) OBTENCION DE N-FENILMALEIMIDA (14)

-En un matraz de 250 ml equipado con agitador magnético, se colocaron 67 ml (0.607 moles) de anhídrido acético, 6.5 g (0.079 moles) de acetato de sodio anhidro y 31.6 g (0.165 moles) de ácido maleanílico. Se calentó la mezcla a reflujo por 30 min. Después de esto, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente con agua helada.

Se le adicionaron 130 ml de agua helada, y se agitó vigorosamente. Se filtró a presión reducida el producto obtenido y

se lavó tres veces con 50 ml de agua helada y una con 50 ml de hexano. Se recristalizó el producto de ciclohexano.

El rendimiento fue de 79.3 % con punto de fusión de 87.5-88.5°C. Se tomaron espectros de infrarrojo y DSC.  
IR (ca-1) 1590, 1690, 3090, 3450 (espectro 2)

### TECNICA No 2

#### a) OBTENCION DE ACIDO MALEANILICO (14)

Se siguió la técnica anterior usando 350 ml de éter isopropílico en lugar de los 250 ml de éter anhidro.

El rendimiento fue de 95.8 % con punto de fusión de 202-207°C.

#### b) OBTENCION DE N-FENILMALEIMIDA (14)

Se repitió la técnica número 1, sin efectuar modificaciones.

El rendimiento fue de 40.37 %, con punto de fusión de 87.5-88.5°C.

### TECNICA No 3

#### OBTENCION DE N-FENILMALEIMIDA EN UN SOLO MATRAZ DE REACCION

-En un matraz de tres bocas de 500 ml, equipado con agitador magnético, embudo de adición, termómetro y dos refrigerantes en serie, se disolvieron mediante agitación 19.6 g (0.2 moles) de anhídrido maleico en 250 ml de éter anhidro. Se adicionaron lentamente, mediante el embudo de adición una solución de 18.2 ml (0.2 moles) de anilina en 20 ml de Éter anhidro. Se agitó la mezcla durante una hora, después de lo cual, se adicionaron 51.4 ml (0.73 moles) de anhídrido acético y 7.9 gramos (0.1 moles) de acetato de sodio anhidro, mediante el embudo de adición aumentando la temperatura del sistema hasta evaporar el éter y poniendo la reacción en reflujo durante 45 min.. El éter se recibió en baño de hielo para recuperarlo y dejar un volumen de 20 ml.

Se enfrió el residuo de destilar el éter hasta 15-20°C con agua helada. A la mezcla se le adicionaron 130 ml de agua y se agitó vigorosamente. Posteriormente se filtró el producto y se lavó tres veces con 50 ml de agua helada y 50 ml de hexano, y se purificó recristalizando de ciclohexano.

El rendimiento de N-Fenilsaleitida fue de 76 % con punto de fusión de 87.5-88-5°C. Se tomaron espectros de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y DSC, incluyendo el producto después de cada uno de los lavados realizados. Para el producto lavado solo con agua y para el producto lavado, además, con hexano. IR espectro 2 DSC (punto máximo) 89.59°C espectro 5) (lavada con agua) DSC (punto máximo) 89.38°C. (lavada con hexano) RMN : 7.3 (a) (SH), 6.8 (s) (2H) (espectro 4) (lav. con hexano) Para el producto recristalizado de ciclohexano IR espectro 2 DSC (punto máximo) 89.34°C RMN : espectro 4

#### TECNICA No 4

##### TRATAMIENTO DE ACIDO MALEANILICO CON PENTOXIDO DE FOSFORO (18)

-En un matraz de dos bocas equipado con agitador magnético, embudo de adición y refrigerante se disolvieron mediante agitación de 9.5 g (0.05 moles) de ácido maleánico en 150 ml de xileno (mezcla). Se adicionó lentamente, mediante el embudo de adición una solución de 3 g (0.005 moles) de pentóxido de fósforo en 50 ml de xileno (mezcla). Se elevó la temperatura hasta reflujo durante tres min. Después de lo cual se enfrió con agua helada hasta 15-20°C y se extrajo con hexano.

El punto de fusión del producto fue de 156-175°C.

#### TECNICA No 5

##### TRATAMIENTO DE ACIDO MALEANILICO CON CAPROLACTAMA Y ACIDO SULFURICO (18)

-En un matraz de dos bocas de 500 ml equipado con agitador magnético, embudo de adición y refrigerante se disolvieron mediante agitación 9.6 g (0.05 moles) de ácido maleánico en 200 ml de tolueno. Se adicionó lentamente mediante el embudo de adición una solución de 3 g (0.0027 moles) de caprolactama en 50 ml de tolueno y posteriormente, con en el mismo embudo de adición 0.175 g (0.0018 moles) de ácido sulfúrico en 50 ml de tolueno. Se elevó la temperatura hasta reflujo desde 30 min hasta 17 horas. Pasadas el tiempo se enfrió con agua fría y hielo hasta 15-20°C. Se recuperó ácido maleánico con punto de fusión

156-173°C, del que se obtuvo espectro de infrarrojo.  
IR (cm-1) 1520, 1610, 1760, 3225, 3400 (espectro 1).

#### TECNICA No 6

##### TRATAMIENTO DE ACIDO MALEANILICO CON ACIDO SULFURICO COMO CATALIZADOR Y TOLUENO COMO DISOLVENTE (19)

-En un matraz de dos bocas de 200 ml equipado con agitador magnético, embudo de adición y trampa de Stark (fig. 1 ), se disolvieron mediante agitación 9.6 g (0.05 moles) de ácido maleánico en 30 ml de tolueno. Se adicionó lentamente, mediante el embudo de adición, una solución de 0.2 g (0.002 moles) de ácido sulfúrico en 20 ml de tolueno. Se elevó la temperatura hasta reflujo y se mantuvo así durante 6 horas.

La solución obtenida se filtró a presión reducida, en caliente, la que posteriormente se enfrió y se extrajo con hexanos.

Se recuperó ácido maleánico con punto de fusión 189-199°C, del que se obtuvo espectro de infrarrojo.

IR (cm-1) 1450, 1540, 1700, 3060, 3280 (espectro 1)

#### TECNICA No 7

##### OBTENCION DE N-FENILMALEIMIDA CON ACIDO SULFURICO COMO CATALIZADOR Y XILENOS COMO DISOLVENTE (19)

-En un matraz de 200 ml de dos bocas equipado con agitador magnético, embudo de adición y trampa de Stark (fig.1 ), se disolvieron mediante agitación 5.15 g (0.0525 moles) de anhídrido maleico en 20 ml de xileno. Se adiciono lentamente mediante el embudo de adición, una solución de 4.5 ml (0.05 moles) de anilina en 20 ml de xileno. posteriormente se adicionaron, mediante el mismo embudo, lentamente una solución de 0.18 g (0.018 moles) de ácido sulfúrico en 20 ml de xileno. Adicionalmente se colocaron 20 ml más de xileno. Se elevó la temperatura hasta reflujo y se mantuvo así durante seis horas. pasado este tiempo se filtró en caliente la solución obtenida a presión reducida.

El filtrado se concentró, recuperando 90 % de disolvente, recuperando este. El residuo de destilación se enfrió con agua helada hasta 10-15°C y se extrajo con hexano.

Se obtuvo un rendimiento del 92 % de N-Fenilmaleimida con punto de fusión 84-86°C.

El precipitado se lavó con una soln. al 5 % de bicarbonato de sodio, con agua y se filtró a presión reducida. Al filtrado se acidificó con ácido sulfúrico hasta pH 1 y se extrajo con acetato de etilo el ácido maleánilico que no reaccionó.

El precipitado sólido con punto de fusión de 237-264°C representa el 0.125 % de sólidos totales de producto.

El filtrado final se neutraliza y desecha como sales disueltas.

Se repitió la técnica anterior variando la cantidad de  $H_2SO_4$  y tiempo, así como disolvente y temperatura hasta tener rendimientos de 75.49 %, 85.03 %, 85.55 % y 81.73 %.

#### TECNICA No 8

##### ESCALAMIENTO DE LA OBTENCION DE N-FENILMALEIMIDA CON ACIDO SULFURICO COMO CATALIZADOR Y XILENOS COMO DISOLVENTE (19)

Se repitió la técnica anterior escalando ocho veces el proceso. Utilizando un matraz de 2 l. y un agitador mecánico. Llevandose a cabo la reacción en 5 horas

Se obtuvo un rendimiento del 96.82 % con punto de fusión 84-86°C, del que se obtuvieron espectros de infrarrojo y DSC.

IR :espectro 2

DSC(°C): 87.13

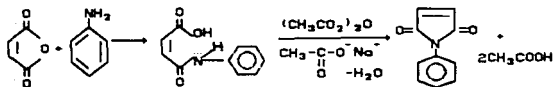
Del subproducto se obtuvo espectro de infrarrojo.

IR (ca-1) 1440, 1530, 1700, 3050, 3270, 3410 (espectro 6)

CAPITULO V  
EVALUACION DE LOS METODOS DE OBTENCION EN EL LABORATORIO DE  
N-FENILMALEIMIDA

Para lograr el objetivo de este trabajo, fue necesario, después de la revisión bibliográfica, evaluar las posibilidades de obtener en México n-Fenilmaleimida para lo que en primer lugar se llevaron a cabo en laboratorio algunos de los métodos descritos en la literatura de patentes. Se decidió comenzar la investigación con la técnica descrita en ORGANIC SYNTHESSES, un proceso con patente No U.S. 2,444,536 de 1948 (14), que describe rendimientos del 75 % en la síntesis del producto, además de sus constantes físicas y espectroscópicas útiles para su identificación.

La técnica consta de dos pasos, en el primero de los cuales, se obtiene un producto intermediario: el ácido maleánico que se cicla para dar N-Fenilmaleimida, según se muestra en el esquema 1.



En el primer paso se empleó anilina, anhídrido maleico y éter etílico anhidro como disolvente. El ácido maleánico obtenido tuvo un punto de fusión de 204-208°C, con un rendimiento de 93%, menor en 4% al descrito en la literatura y una diferencia en punto de fusión de 3-6°C. Las bandas en infrarrojo muestran valores (cm-1) en 1140, 1530, 1690, 3050 y 3270, que corresponden a enlaces C-N, C=C, C=O, =C-H y O-H, respectivamente, y que muestran una estructura correcta del ácido maleánico. (Espectro 1).

En el segundo paso de la reacción, el ácido maleánico obtenido se mezcló con anhídrido acético y acetato de sodio anhidro, la mezcla se llevó a reflujo y después de media hora se formó una solución café oscura, que una vez fría se vertió sobre agua helada, en la que la maleimida es insoluble, apareciendo el producto amarillo. Lavada con agua y hexano y recristalizada de



ciclohexano se obtuvo 79.32 % de N-Fenilmaleimida en forma de cristales largos, con punto de fusión de 87.5-88.5°C, con el rendimiento dentro de lo esperado (75-80 %) y el punto de fusión también (88-89°C). Las bandas de infrarrojo exhiben valores en 1590, 1690, 3090, 3450 que corresponden a los enlaces C-N, C=O, C=O, =C-H, y que refieren una estructura correcta de la N-Fenilmaleimida (espectro 2) y que corresponde al espectro de la muestra comercial (espectro 3).

Después de tres repeticiones, se obtuvieron rendimientos de 75-78 % y puntos de fusión 87-90°C. del producto.

Debido a que el costo del éter etílico anhidro es superior al de otros disolventes, se cambió el disolvente a éter isopropílico técnico.

Al disolver el anhídrido maleico en el éter isopropílico, se empleó un 40 % más de disolvente sin llegar a disolver totalmente el sólido, siendo necesarios 30 min. más para la disolución (se requerían solo 10 min. para disolver este producto en éter etílico anhidro).

Al finalizar la media hora de reacción, para la obtención de ácido maleánico, se obtuvo un rendimiento de 95.8 %, superior en 2.8 %, al obtenido con éter anhidro, con punto de fusión de 202-207°C.

En la segunda parte del proceso utilizando los mismos reactivos, tiempos y manejo de condiciones, con excepción de éter isopropílico, se obtuvo un producto amarillo con cristales más cortos pero con un punto de fusión idéntico al del producto obtenido con el primer proceso, es decir, 87.5-88.5°C, observando un rendimiento del 40.37 %, un rendimiento más bajo que el obtenido con la técnica anterior. De los dos métodos anteriores, que se llevaron a cabo hasta recrystalizar el producto se observó lo siguiente:

-Que mientras en el proceso empleando éter etílico anhidro, al recrystalizar se perdía solo un 13% como máximo, en el obtenido empleando éter isopropílico, se perdía cerca del 35 % de producto sólido a recrystalizar. Siendo el producto insoluble en ciclohexano ácido maleánico sin reaccionar.

Del análisis de estos resultados se concluyó que la

preparación del ácido maleánico puede hacerse en éter isopropílico, mientras que la ciclización da un rendimiento muy bajo. La influencia del agua en el éter isopropílico puede ser determinante del bajo rendimiento, ya que, según se ve en el esquema 1, (pag. anterior) es necesario eliminar agua de la reacción. Por otro lado, el agua es capaz de hidrolizar el anhídrido acético necesario para la reacción.

El trabajo de una planta requiere de la recuperación de disolventes, por lo que a continuación se proyectó una técnica que abarcara los dos pasos de la primera, donde fuera posible recuperar el éter etílico del seno de la reacción, sin tener que detenerla y adicionar los agentes de la segunda parte del proceso elevando la temperatura hasta 80°C, temperatura de reflujo del anhídrido acético. Se implementó el sistema y se logró llevar a cabo el proceso, recuperando 90.75 % de éter desde el primer intento, teniendo que alargar solo 15 min el tiempo de reacción total, tiempo que se lograba evaporar el éter. Se obtuvo un producto con punto de fusión de 85-89°C sin recrystalizar, con un rendimiento del 76.8 %, resultado de una excelente agitación, un lavado muy cuidadoso con agua, agitando eficientemente y lavando únicamente con hexanos. Los espectros de DSC y RMN de muestras de cada uno de los pasos de lavado dieron la siguiente información: Los espectros del producto lavado sólo con agua, del que fue lavado además, con hexano y para el producto recrystalizado se observan bandas en (cm<sup>-1</sup>) 1590, 1700, 3090 y 3450 que corresponden a los mismos enlaces descritos en el espectro 1 (C-N, C=O, CON, =C-H), y también corresponden a los mismos valores del espectro de la muestra comercial (espectro 3). Analizando los espectros de DSC, se observa el punto de fusión en la maleína lavada únicamente con agua un máximo de 89.59°C (espectro 5), con la misma maleína lavada además con hexanos un máximo de 89.38°C., y con el mismo producto, pero recrystalizado en ciclohexano, un máximo en 89.34°C; habiendo sido el punto de fusión en Fisher-Johns dentro del rango de 85-90°C (descrito previamente).

Los espectros de RMN presenta dos absorciones: una que integra para de 5 H en 7.3 multipletes y de 2 H en 6.8 singletes en cada una de las muestras, que corresponden a la muestra lavada

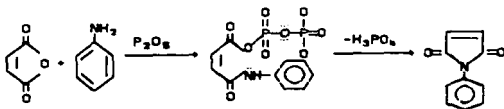
con hexano y recristalizada (espectro 4), las cuales son idénticas a la del producto comercial.

Aunque mediante esta técnica se podía obtener un producto de la calidad de un producto comercial, se tenía la desventaja de un producto secundario en altas cantidades, puesto que el rendimiento máximo fue de 76.8 %.

Si el producto secundario fuera ácido maleánico, se podría recircular en el proceso, pero al estar mezclado con ácido acético, requeriría de un proceso adicional de purificación. Este proceso de purificación no se evaluó, se dejó pendiente para evaluar otros métodos de ciclización del ácido maleánico.

En este punto del trabajo se concluyó que el segundo paso, es decir, la ciclización del ácido maleánico definía el rendimiento global de la reacción, ya que la reacción de anilina con el anhídrido maleico aparentemente no está influida por el disolvente. Ya que la ciclización del ácido maleánico requiere de la eliminación de agua en el medio, lo que puede lograrse haciendo al OH un buen grupo saliente, ya sea por la formación de un éster ó por protonación del mismo se decidió evaluar otros métodos de ciclización.

Se decidió continuar con una técnica rusa, reportada en 1957 que usa pentóxido de fósforo (10), este es un proceso que según lo descrito, lleva a la obtención de la N-Fenilmaleimida con un rendimiento máximo de 56 %, pero con un proceso de obtención de tan solo tres minutos de reacción. El pentóxido de fósforo producirá el éster necesario para la ciclización de la siguiente forma:



Se llevó a cabo la síntesis en el laboratorio, mostrando gran complejidad en el manejo de los tiempos, ya que pasando los tres minutos de reacción, se tienen productos secundarios en grandes proporciones. Por estas razones se abandonó la reacción.

En la revisión del CHEMICAL ABSTRACTS se encontraron, otros tres métodos de preparación de N-Fenilmaleimida (números 105 y 108, Tokkyo Koho JP 61 60 647 (86 60, 647) (Cl CO7D207/448), 28 de marzo 1986, Appl S4/181,532, 30 Aug 1984; S pag., Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 61 93, 158 (86,93,158)(Cl.CO7D207/448) 12 May 1986, Appl 84/215, 731, 15 oct 1984 pag.3., Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 62,273,951.(87,273,951)(Cl.CO7D207/452), 28 Nov-1987. Appl. 80/114, 176, 21 Mayo 1986, los cuales son patentes japonesas. En el desarrollo de dos de los tres procesos se involucra el uso de anhídrido maleico y de anilina como reactivos y de un catalizador todo dentro de un disolvente, lo cual debe someterse a incrementos de temperaturas para llevar a cabo la ciclización del ácido maleanílico.

La técnica encontrada de 1986 (18), menciona el uso de caprolactamas y ácido sulfúrico como catalizadores para provocar la dehidrociclización y la formación del ácido maleanílico. Efectuándose en tolueno y a 70 °C para llegar a tener un 95.1 % de n-Fenilmaleimida, en la que no sabemos como funciona la caprolactama.

Se evaluó este método haciendo pocas modificaciones a la forma de adicionar los reactivos: Primero anhídrido maleico disuelto, posteriormente anilina en disolvente, agregada a diferentes velocidades, en mayor o menor cantidad de disolvente. La caprolactama se adicionó primero en polvo y después disuelta en tolueno, igual que el ácido sulfúrico. Empleando tiempos de reacción de 30 min hasta 17 horas y modificando la temperatura de operación hasta temperatura de ebullición del tolueno.

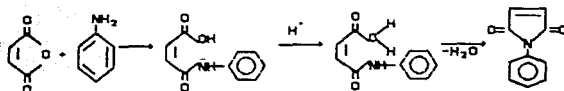
Los resultados de este proceso fué un producto blanco con punto de fusión de 193-198°C, con Fisher-Johns, el cuál era ácido maleanílico. Lo anterior nos indicaba que no se llevaba a cabo la ciclización para obtener N-Fenilmaleimida. Por lo que se decidió cambiar de técnica.

Se continuó el trabajo con una técnica de 1988 (19), igualmente japonesa que emplea las mismas materias primas, pero xileno como disolvente y ácido sulfúrico como catalizador. Para modificar el proceso se empleo tolueno como disolvente. Para esta técnica, se siguió inicialmente esta relación:

$$A / [B - C] > 1.05$$

donde A son moles de anhídrido maleico, B moles de arilaminas y C moles de ácido sulfúrico. La técnica describe que el tiempo de reacción es de seis horas y 30 min más de reflujo adicional para tener 96.7 % de rendimiento de N-Fenilmaleimida.

Los dos pasos de la reacción se efectúan en un solo matraz de reacción, probablemente sigue un camino como el que se muestra:



esquema 3

Poniendo en practica lo anterior se llevaron las condiciones en el laboratorio con el mismo equipo de la técnica anterior, implementando una trampa de Stark (figura 1) y empleando tolueno como disolvente y reutilizandolo en cada repetición.

tabla 1				
Experimento	temperatura	tiempo(min)	catalizador(g)	solución
1	reflujo	6 horas	0.25	amarilla
2	"	8 "	0.40	"
3	"	10 "	0.60	"
4	"	14 "	0.60	"
5	"	17 "	0.80	"
6	"	20 "	0.80	"
7	"	22 "	0.60	"
8	"	24 "	0.60	"
9	"	28 "	0.80	"

La solución obtenida se filtró obteniéndose un precipitado blanco, con punto de fusión de 189-199°C, con Fisher-Johns, en gran cantidad, y el que mostró bandas en infrarrojo de (cm-1) 1450, 1540, 1700, 3060, 3280 y que corresponden al tipo de enlaces que contiene el ácido maleánico en el espectro 1 (C-N, C=C CON, =C-H, O-H), por lo que se clasificó como ácido maleánico (espectro 1), como los resultados no fueron los esperados, se decidió cambiar el disolvente tolueno por xileno.

Se adicionó anilina disuelta en xileno lentamente al anhídrido

maleico diluido en xileno. Cuando los reactivos no se adicionaron de esta manera la temperatura aumentó de 20°C a 40°C. El ácido sulfúrico que se usó como catalizador, se usó en las cantidades que se indicaban en la patente, modificando las cantidades de disolvente en que se diluía; conservando los tiempos de reacción, sin descuidar la agitación y la velocidad con que se elevó la temperatura.

Los primeros experimentos dieron como resultado lo siguiente: Se obtuvo un producto blanco con punto de fusión de 153-182°C, en Fisher-Jonhs, y una solución amarilla. Los espectros de infrarrojo del producto sólido mostraron bandas en (cm-1): 1440, 1530, 1700, 3050, 3270, 3410 que corresponden a enlaces de C-N, C-N, C=O, C-H, N-H, O-H, respectivamente, que son bandas parecidas a las de ácido maleanílico pero corridas a la izquierda y derecha tomando como referencia la banda en 1700 cm-1, lo cual indicaba que no era ácido maleanílico (espectro 3). El espectro de RMN demostró que este producto era muy similar a una mezcla de ácido maleanílico y N-Fenilmaleimida.

La solución filtrada una vez fría se le extrajo con hexano, obteniéndose 13% de N-Fenilmaleimida.

Para continuar se hicieron la siguientes observaciones:

-El agregar rápidamente los reactivos se presenta una reacción exótermica.

-La cantidad de disolvente debía ser bastante grande, en caso contrario los reactivos se quemaban o el agitador se atoraba.

-El catalizador, ácido sulfúrico, se ponía en cantidades extremadamente pequeñas.

-La forma de elevar la temperatura no modificaba las condiciones ni el avance de la reacción, mientras la agitación fuera eficiente.

-La agitación es el factor importante en la distribución de materiales, cuando esta falló, se acumulan sedimentos oscuros.

Partiendo de estas observaciones, se empezó por modificar cantidades de disolvente y catalizador, porque eran las dos únicas variables que podrían modificar los resultados, hasta ese momento obtenidos.

Se efectuarón los cambios que muestra la siguiente tabla

manteniendo el anhídrido maleico y la anilina constantes:

Total sólidos (g)	Cantidad disolvente total (ml)	Catalizador (g)	Rendimiento (%)
9.6	50	0.25	-
9.6	75	0.25	-
9.6	100	0.25	17
9.6	125	0.25	36
9.6	150	0.25	42
9.6	100	0.81	57
9.6	100	0.67	72
9.6	100	0.54	92
9.6	100	0.45	52

Los resultados óptimos se obtuvieron al utilizar: 100 ml de disolvente y 0.54 g de catalizador por cada 9.65 g de sólidos totales de reactivos, los que seguan una proporción de 0.05 mol de anilina y 0.0525 mol de anhídrido maleico, siendo el reactivo limitante la anilina. La forma de colocar el disolvente xileno fue la siguiente:

Reactivo	Cantidad (mol)	Disolvente (ml)
Anilina	0.05	30
Anhídrido maleico	0.0525	30
Acido sulfúrico	0.00561	30
Adicional para lavar residuos en esbudo en la trampa de Stark.		10

Con estas proporciones se observó que se obtenía la cantidad de agua esperada, no existían sedimentos oscuros en el fondo de la solución y que se obtuvo un 92% de rendimiento de N-Fenilmaleimida.

La recuperación de la maleimida se efectuó con hexanos de manera eficiente porque la maleimida es soluble a temperatura ambiente y el producto cristaliza a 0°C. El producto tiene punto de fusión de 84-86°C en el Fisher-Jonhs y de 87.13°C en el punto máximo de DSC, con rendimientos arriba del 92 %, utilizando un agitador magnético, el cual es más alto que el 76.8 % del obtenido con la técnica de éter etílico.

Se observó que las cantidades en exceso de catalizador

influyen en el rendimiento de la reacción por formación de compuestos insolubles en el fondo del matraz.

Con estos resultados se decidió escalar el proceso ocho veces, para tratar de reproducir los resultados y observar el comportamiento de la mezcla de reacción en volúmenes más grandes.

Se colocaron en una magnitud de ocho veces más grande los reactivos utilizando un agitador magnético nuevamente. Cuidando los mismos detalles. La falta de potencia del agitador provocó una falta de mezclado de los reactivos, lo que dió como resultado un rendimiento del 56 %. El producto obtenido fue colocado en reflujo para purificarlo, ya que inicialmente su punto de fusión fue 76-79°C, en el Fisher-Johns. Además de tener un producto rígido, con un peso total de 9.46 g, que representaba el diez por ciento de sólidos totales colocados en el proceso. Este sólido se disolvió fácilmente en una soln. de bicarbonato de sodio al 5%. Los cuales una vez neutralizados dieron como resultado un sólido con punto de fusión de 204-267°C en Fisher-Johns. Y el producto extraído con acetato de etilo fue 0.66 g, con un punto de fusión de 201-214°C, con Fisher-Johns, que corresponde al ácido maleanílico.

Para repetir en esta escala el proceso, se colocó un agitador mecánico en el matraz utilizado. Utilizando la misma técnica anterior, es decir, en las mismas proporciones y teniendo los mismos cuidados, se obtuvieron los siguientes resultados:

tabla 4		
VARIABLE	TÉCNICA DE LABORATORIO	TÉCNICA DE PATENTE(19)
Tiempo	5 horas	6 horas
Agua	7.7 ml	7.2 ml.
Producto	67.37 g.	-
Rendimiento	98.23 %	95.7 %
P. de fusión	84-86 °C	85-89
DSC	87.13	-
Sólido res.	1.97 g.	-
Color	amarillo canario	amarillo canario
Cristal	largo	-

El espectro de infrarrojo muestra bandas en (ca-1) de 1590, 1690, 3090, 3450, que corresponden a los mismos enlaces de la N-Fenilmaleimida obtenida en la primera técnica cuando se empleaba



éter anhidro y la muestra comercial (espectro 2 y 3).

Los resultados que se enumeran muestran un rendimiento superior a los anteriores, el único cambio que se había efectuado fue en una agitación mecánica eficiente.

Para esta técnica se tiene un producto de desecho que corresponde a un 0.125% de sólidos totales de lo que se tiene la finalizar el proceso. Su punto de fusión está dentro de un margen de los 240-263°C. con un Fisher-Johns y las bandas de infrarrojo muestran bandas en (cm<sup>-1</sup>) 1450, 1540, 1695, 3040, 3240 que corresponden a enlaces de C-N, C=C, C-N, =C-H, N-H respectivamente y que pueden ser comparables con las que da el ácido maleánico (espectro 1). Esta sustancia es soluble en dimetilsulfoxido, no así en cloroformo, metanol e isopropanol, sustancias en las que el ácido maleánico es soluble, el espectro de RMN, nos mostró que esta sustancia es una combinación de ácido maleánico y N-Fenilmaleimida, la cual es posible recircular, no teniendo así, subproductos de desecho contaminantes.

El paso de extraer el ácido maleánico de las aguas de lavado es muy importante, ya que se eliminan un foco de contaminación, y se recircula en el proceso. El acetato de etilo utilizado para su extracción es recuperable al evaporar, si se utiliza un condensador adecuado.

Para tener como desechos un solo tipo de sal en las aguas de lavado se propone utilizar ácido sulfúrico para acidificar y neutralizar con solo tener sales de una solución de bicarbonato de sodio al 5 %, los cuales, son los únicos que se pierden durante el proceso y la forma de eliminarlos está en función de su concentración, la cual se puede controlar con el proceso.

En cada ocasión que se repitió el proceso se mejoraron las técnicas de obtención de la maleimida, ya que se observó que:

-La filtración se lleva a cabo en frío y en caliente, con los mismos resultados haciendo rápido el proceso.

-Al sólido que se tiene al filtrar es posible extraer el ácido maleánico que queda sin reaccionar con acetato de etilo.

El disolvente es recuperable al evaporar y es reutilizable sin encontrar variaciones en el proceso.

Los rendimientos están de acuerdo al tipo de agitación y al

exceso de catalizador.

El extraer con acetato de etilo da como resultado tener sales disueltas en las aguas de lavado, las cuales después de neutralizar no son contaminantes y fácil de desechar.

La relación:

$$A / ( B - C ) > 1.05$$

de acuerdo a los resultados obtenidos debe modificarse de la siguiente forma:

$$A / ( B - C ) > 1.1$$

siendo cada una de las variables:

A= moles de anhídrido maleico

B= moles de anilina

C= moles de catalizador

Observandose como reactivo limitante a la anilina.

#### PROPUESTA DE SINTESIS EN EL LABORATORIO

De los estudios anteriores se propone la siguiente técnica de obtención en el laboratorio:

-En un matraz de dos bocas de 200 ml colocar 5.15 g de anhídrido maleico, a lo que se llama soln. A.

-Colocar 4.5 ml de anilina en 20 ml de xileno, a lo que se llama soln. B.

-Preparar una solución de 20 ml de xileno con 20 gotas de ácido sulfúrico (0.180 g), a lo que se llama soln. C.

-Colocar un agitador magnético en el matraz. En la boca central colocar una trampa de Stark. En otra boca colocar un embudo de adición que contenga la soln. B. Este sistema se sujeta con un soporte universal. (Fig. 1)

-Disolver el anhídrido maleico, y adicionar lentamente la solución B.

-Para lavar los residuos se adicionan 20 ml más de xileno.

-Colocar la soln. C en el embudo de adición y adicionar lentamente.

-Para lavar los residuos de el embudo de adición y asegurar suficiente disolvente en el matraz adicionar 30 ml de xileno.

-Elevar la temperatura con una canasta controlada con un reostato, hasta reflujo y mantener este por seis horas, midiendo

en la trampa de Stark (previamente lleno con xileno), la cantidad que se acumula de agua (0.7 ml)

-Pasadas las seis horas filtrar en caliente la soln. que se obtiene.

Al filtrado concentrar, recuperando 90% de disolvente con un refrigerante. Enfriar el concentrado con agua y hielo y extraer con hexano.

-Medir punto de fusión con Fisher-Johns (84-86°C)

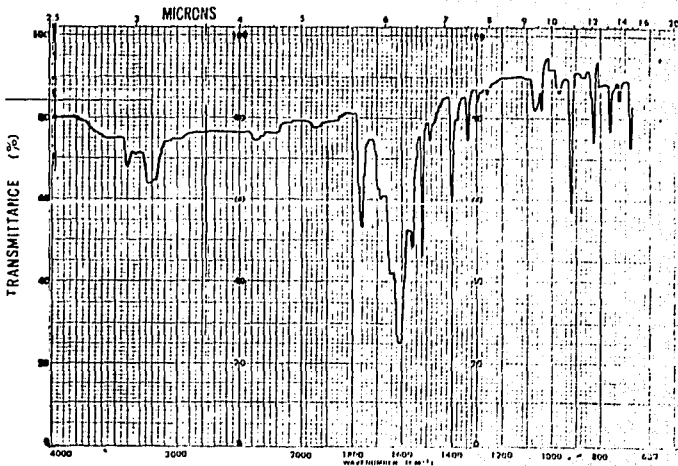
-El precipitado lavar con una soln. al 5 % de bicarbonato de sodio, con agua y filtrar.

Al filtrado acidificar con ácido sulfúrico hasta pH 1 y extraer con acetato de etilo el ácido maleánico que no haya reaccionado.

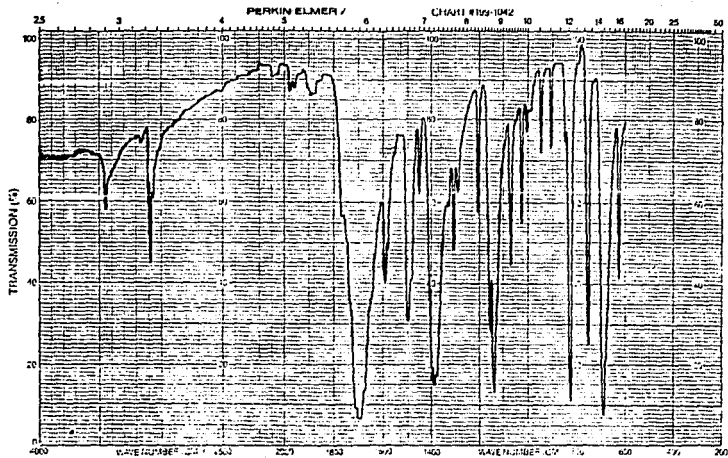
-El precipitado, subproducto de reacción, medir punto de fusión con Fisher-Johns.

- Al filtrado acidificado neutralizar con soln. de bicarbonato de sodio al 5 % y desechar.

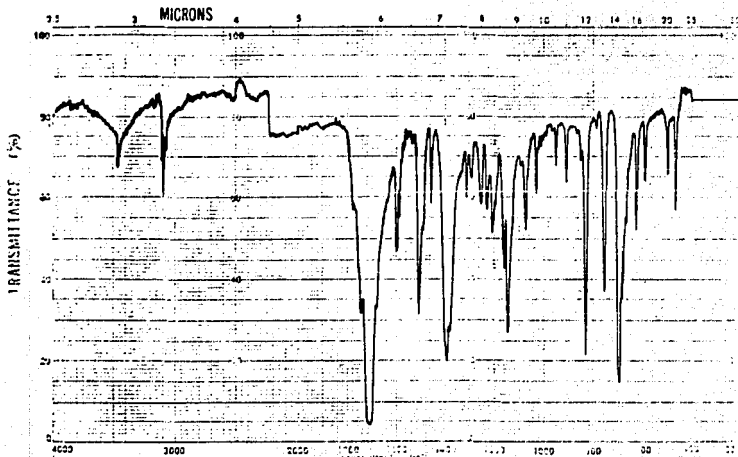
ESPECTRO No. 1  
ACIDO MALEANTILICO  
INFRARROJO



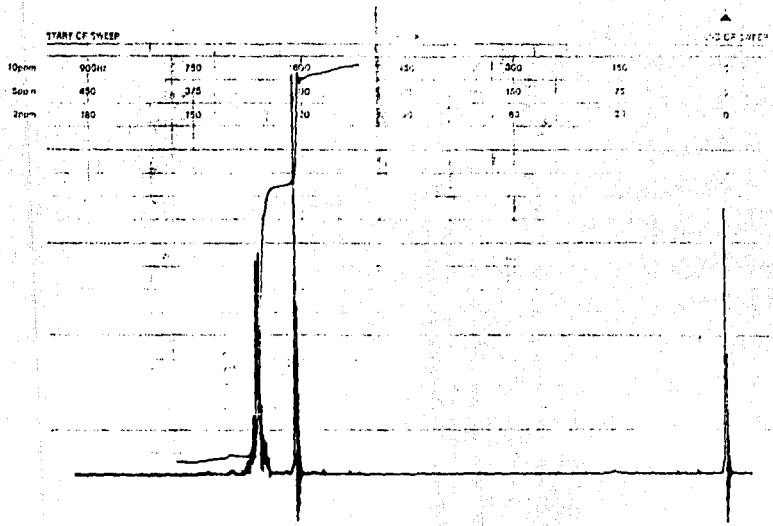
ESPECTRO No. 2  
N-FENILMALEIMIDA OBTENIDA EN EL LABORATORIO  
INFRARROJO



ESPECTRO No. 3  
N-FENILMALEINIDA COMERCIAL  
INFRARROJO



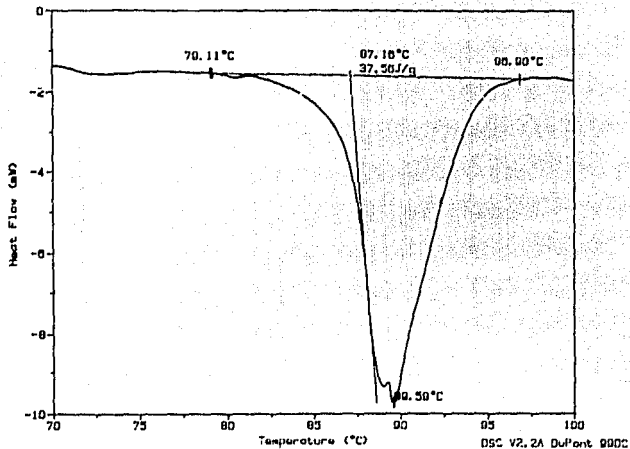
ESPECTRO No. 5  
**N-FENILMALEIMIDA OBTENIDA EN EL LABORATORIO**  
 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR



ESPECTRO No. 5

ESPECTRO No. 4  
N/FENILMALEIMIDA OBTENIDA EN EL LABORATORIO  
CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO

DSC





ESPECTRO No. 6  
PRODUCTO IDENTIFICADO COMO MEZCLA DE ACIDO MALEANILICO Y  
N/FENILMALEIMIDA  
INFRARROJO

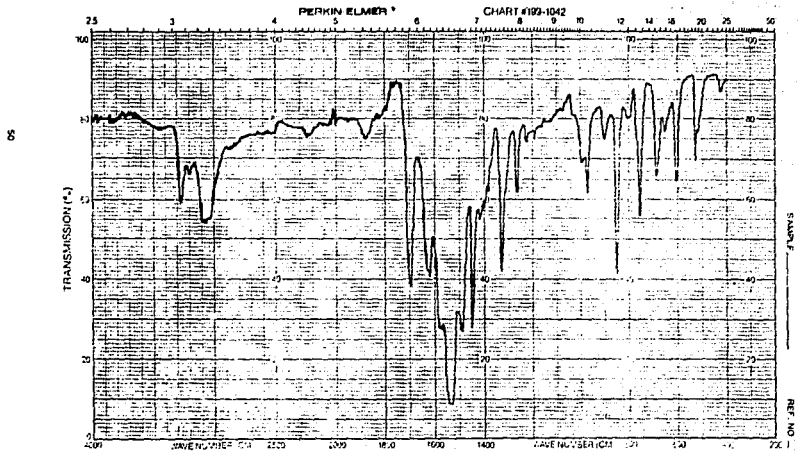
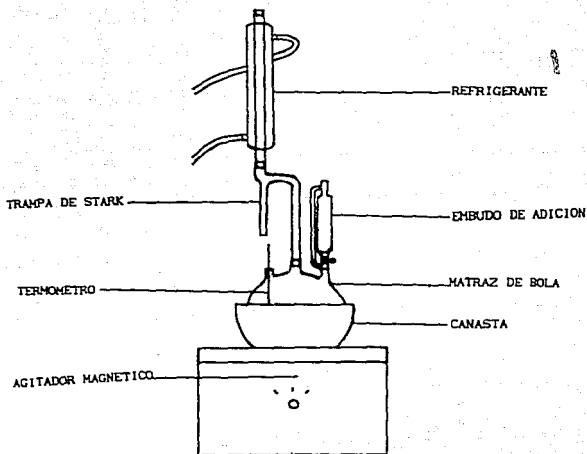


FIGURA No. 1  
EQUIPO UTILIZADO EN EL LABORATORIO



CAPITULO VI  
ESTUDIO ECONOMICO PRELIMINAR PARA LA PRODUCCION DE  
N-FENILMALEIMIDA EN MEXICO

Siendo el objetivo de este trabajo la evaluación de la posibilidad de producir en Mexico N-Fenilmaleimida, que se utilizaria para producir polimeros compatibles con resinas que pudieran proporcionales propiedades especificas, se hizo un análisis de costos y movimientos de las materias primas que se requieren para producir este monómero, de acuerdo a la técnica optimizada en el laboratorio, puntualizando su productores y comportamiento en el mercado durante los últimos 5 años, además de efectuar una comparación de precios nacionales e internacionales. Posteriormente se desarrolló un estudio en el que se suponen costos de operación, mantenimiento e inversión para calcular la rentabilidad del proyecto con un margen de utilidad del 25 % y una recuperación a 10 años. Finalmente, se hizo una comparación con el índice LIBOR internacional para tener un parámetro de comparación económico y establecer una base de estudio para poder continuar con las evaluaciones de producción de este producto a escalas industriales.

POSIBILIDAD DE ACCEDER AL MERCADO DE LAS MATERIAS PRIMAS PARA LA INDUSTRIA DE LOS MONOMEROS

La mayor parte de los plásticos tienen como materias primas productos derivados del petróleo, por lo que es conveniente revisar brevemente la situación por la que atraviesa PEMEX.

En el decreto publicado en agosto de 1989, se definieron los 20 productos cuya elaboración queda reservada a PEMEX y los 66 que conforman parte de la Industria Petroquímica Secundaria sujetos a permiso previo para su elaboración por lo que se liberó la producción de muchas materias primas a la iniciativa privada, que como en el caso de IRSA (Industrias Resistol S.A.) cuenta con tecnología y recursos para desarrollar a niveles superiores estos productos. PEMEX producirá petroquímicos primarios con mayores capacidades.

De hecho, a partir de la entrada al GATT de México, uno de los principales sectores que desreguló su protección fue la

petroquímica básica y actualmente los 20 productos incluidos en ella no requieren permiso previo y solo algunos tienen un arancel que no rebasa el 10 %, razón por la cual no se esperan efectos adversos en este sentido al integrarse México al Acuerdo de Libre Comercio. Debemos preguntarnos si con el Acuerdo será posible acceder permanentemente en el mercado norteamericano y eventualmente al de Canadá sin restricciones; y si la industria petroquímica secundaria podrá beneficiarse a través de una penetración más amplia en dicho mercado, de mayores inversiones complementarias y de una transferencia tecnológica más abierta de la que se ha tenido hasta ahora. Actualmente, el área de petroquímica de PEMEX se encuentra en un acelerado proceso de mejoramiento y ampliación de su estructura productiva que en una primera etapa le ha permitido incrementar el promedio de aprovechamiento de su capacidad instalada a más del 90 %, lo que la coloca como una de las más eficientes en el mundo (81).

De acuerdo con la información que proporciona el Anuario de 1991 del ANIQ (Asociación Nacional de la Industria Química), al concluir 1990, PEMEX alcanzó la producción anual de petroquímicos más alta de su historia, al totalizar un volumen de 17 millones 585 mil 736 toneladas dentro de sus complejos y unidades industriales del país, debido a la plena utilización de la capacidad instalada de las plantas petroquímicas (77); dicho volumen fue superior en 9.5% al registrado en 1989, en el anuario de 1990 de ANIQ, destacando 26 materias primas básicas, lo que significa un aumento de 3.5 % en comparación con la producción alcanzada el año anterior (78).

De acuerdo con lo anterior, la elaboración de productos petroquímicos a cargo de PEMEX se ha incrementado en un promedio de 22.6% durante los últimos cuatro años, al pasar de las 13 millones de toneladas en 1987 a un monto global de 17.5 millones de toneladas en 1990 (82). Con estos volúmenes, PEMEX, ha cubierto satisfactoriamente más del 90 % de los requerimientos de materias primas básicas a la industria nacional, y destinó al mismo tiempo, los remanentes de la producción hacia los mercados del exterior (82).

Para los próximos tres años PEMEX pondrá en operación un

nuevo centro de refinamiento en el país, ubicado en Cadereyta, Nuevo León, con capacidades nominales superiores a los 55,000 toneladas anuales para los productos que se manejarán ahí y que incluyen, entre otros, la producción de los diferentes tipos de xileno, así como benceno y otros productos incluidos como petroquímicos básicos, con calidad de exclusivos para PEMEX (79).

Así como PEMEX planea poner en operación nuevas plantas de refinamiento de crudo en el país, se observa que la iniciativa privada con capital nacional e inversiones extranjeras, pondrá en operación nuevas plantas de tratamientos secundarios para petroquímicos e inorgánicos debido al incremento de operaciones productivas. La demanda del mercado de petroquímicos e inorgánicos ha crecido recientemente debido a la liberación de la política mexicana y a las condiciones económicas del país, además de considerar los últimos cambios dentro de la reclasificación de algunos petroquímicos básicos por secundarios.

ANÁLISIS DE DISPONIBILIDAD DE MATERIAS PRIMAS PARA LA PRODUCCIÓN DE N-FENILMALEÍMIDA

La lista de petroquímicos básicos que seguirá produciendo PEMEX incluyen al Hexano y el Xileno en sus diferentes tipos, mientras que el anhídrido maleico y anilina pasaron a formar parte de la petroquímica secundaria y requieren de permiso para su elaboración, por la iniciativa privada.

El comportamiento comercial de las materias primas durante los últimos 5 años se muestra en las siguientes tablas (77).

<u>ANHÍDRIDO MALEICO (toneladas) (77)</u>					
	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	5,127	5,918	6,093	4,970	5,398
Importación	20	428	109	2,613	1,258
Exportación	204	200	708	0	125
C. Aparente	4,943	6,146	5,494	7,583	6,531
I.C.A.	17.9	24.3	10.6	38.0	13.9
C. Instalada	7,000	7,000	7,000	7,000	7,000

ANILINA (toneladas) (67)					
	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	1,653	1,553	2,336	1,625	1,172
Importación	592	801	374	191	526
Exportación	15	95	60	0	0
C. Aparente	2,230	2,559	2,650	1,816	1,698
I.C.A.	27.9	14.8	3.6	31.5	6.5
C. Instalada	2.70	2.700	2.751	2.751	2.751

XILENOS (PETROQUIMICO BASICO) (toneladas) (77)					
	1986	1987	1988	1989	1990
Producción	231,153	312,766	321,590	390,953	404,477
Importación	0	0	0	5,630	174
Exportación	0	0	0	0	0
C. Aparente	231,153	312,766	321,590	396,583	404,651
I.C.A.	6.3	35.3	2.8	23.3	2.0
C. Instalada	400,610	400,610	400,610	400,610	400,610

I.C.A.: Incremento de la capacidad instalada

C. Instalada: Capacidad instalada

Un análisis general de químicos inorgánicos en el país, y que incluyen al ácido sulfúrico y el bicarbonato de sodio, nos muestra que:

El ácido sulfúrico cubre el 54 % de la producción total de inorgánicos y el 53.32 % de la demanda total de inorgánicos (84).

De los principales productos exportados, el ácido sulfúrico represento el 41 % de las exportaciones(78).

Se puede observar que los materiales necesarios para producir N-Fenilmaleimida existen en México. El comportamiento comercial de todos y cada uno de ellos nos muestra una estabilidad y próximo crecimiento de sus capacidades productivas. Por lo anterior, nos atrevemos a afirmar que es posible disponer de los materiales necesarios para la manufactura de este monómero, sin determinar aún los volúmenes necesarios, en el mercado nacional.

PRODUCTORES EN EL PAIS DE MATERIAS PRIMAS (77)

ANHIDRIDO MALEICO

- Derivado Maleicos de México S.A. de C.V.
- Du pont
- Grupo Ici de México
- Hexaquimia
- Monsanto Comercial S.A. de C.V.
- Materias químicas de México S.A.

ANILINA

- J.T. Baker S.A. de C.V.
- Grupo Ici de México
- Novaquim S.A. de C.V.
- Productos Químicos Mardupo
- Productos Químicos Monterrey S.A.
- Promotora Técnica Industrial

ACIDO SULFURICO

- Azufrera Panamericana
- Fenoquimia
- Fertimex
- Ind. Química de México
- End. Minera de México
- Industrias Resistol
- Mexicana de Cobre
- Peñoles
- Química Fluor
- UNIVEX

BICARBONATO DE SODIO

- Industria del Alkali

HEXANO

- PEMEX

XILENOS

- PEMEX

PRECIOS NACIONALES DE MATERIAS PRIMAS (82,83)

Los precios nacionales de cada material se enumeran a continuación de acuerdo a la presentación que se requiere para manufacturar la N-Fenilmaleimida (82,83).

Material	Precio	Unidad	Envase
Anhídrido maleico	5,348	Kg	bulto 25 kg
Anilina	4,317	kg	porron 50 l.
Acido sulfúrico	676	kg	porron 85 l.
Hexano	1,032	lt	tambo 200 l.
Xilenos (mezcla)	1,129	lt	tambo 200 l.

Los productores de estos materiales ofrecen una lista de precios que es manejada al público en general. Lo cierto es que

todas y cada una de estas compañías establecen contratos con sus clientes para establecer precios competitivos y estos van siempre de acuerdo a los volúmenes de consumo, por lo anterior, la lista de precios mencionada solo sirve para establecer una idea de los precios reales de cada material.

PRECIOS INTERNACIONALES DE MATERIAS PRIMAS (84,85)

Material	Precio
Anhidrido maleico	0.54 US\$/lb
Anilina	0.455 US\$/lb
Acido sulfúrico	0.0.325 US\$/gal
Hexano	0.85 US\$/gal
Xileno	0.89 US\$/gal

COSTOS DE MATERIAS PRIMAS PARA PRODUCIR N-FENILMALEIMIDA

Después de efectuar una comparación de precios nacionales e internacionales, el balance de costos necesarios para producir una tonelada de N-Fenilmaleimida se basa en los precios internacionales.

Material	Cantidad	Precio unitario	Total
Anilina	554 Kg	1.001 US\$/kg	554.55 US\$
Anhidrido maleico	613.6 Kg	1.188 US\$/Kg	728.96 US\$
Acido sulfúrico	48 Kg	0.187 US\$/Kg	8.98 US\$
Hexano	250 lt	0.22dol US\$/l	55 US\$
Xilenos (mezcla)	1000 lt	0.227 US\$/lt	227 US\$
Total			1,574.49 US\$

El precio comercial de la N-Fenilmaleimida es de 15.4 dol US (87)

Si se realiza el balance anterior con precios nacionales, convertidos a dolares (83,103.2 pesos = 1 dolar (89)), el total de materias primas sería de:

Total 2,327 US\$



### EVALUACION DE RENTABILIDAD PARA PRODUCIR N-FENILMALEIMIDA

Para efectuar la evaluación de rentabilidad de este proyecto, se utilizó la gráfica No. 1 (ss), la cual, se empleó para hacer una estimación de valor del producto y capacidad de la planta y que no corresponde a la realidad de la N-Fenilmaleimida.

Valor del producto = 37,200 US\$ / ton

Capacidad de la planta = 750 ton / año

El valor del producto tiene incluido el 25 % de ROI (Recuperación sobre la inversión) ó ganancia del 25 % sobre la inversión, el cual resulta de:

Ganancia del 25 % sobre la inversión = 9,100 US\$

Podemos obtener los costos de operación y mantenimiento de la planta, ya que se tienen los siguientes datos:

Precio comercial del producto 15,400 US\$ / ton

Ganancia del 25 % sobre la inversión 9,100 US\$ / ton

Costos de materias primas 1,574 US\$ / ton

La diferencia nos indica los costos de operación y mantenimiento, los cuales son de:

Costos de op. y mtto. = 4,526 US\$ / ton

Si tomamos en cuenta que el valor anterior corresponde a 1983, debemos considerar el Deflactor del PIB de los Estados Unidos para actualizar la información, el cual nos indica lo siguiente:

Inflación de 1984-89 = 0

Inflación de 1991 = 0.3

Por lo tanto, los costos de operación y mantenimiento son de:

Costos de op. y mtto. actuales = 5,884 US\$ / ton

Ajustando la información anterior:

Precio comercial del producto	15,400 US\$/ ton
Costos de op. y mtto.	5,854 US\$/ ton
Costos de materias primas	1,574 US\$/ ton
Ganancia del 25 % sobre la inversión	7,940 US\$/ ton

La ganancia del 25 % sobre la inversión resulta ser la ganancia bruta antes de impuestos y depreciación con 25 % de rentabilidad.

Para calcular la inversión:

$$\frac{\text{ROI}}{i} = 0.25 \quad ; \quad I = 31,760 \text{ US$/ ton}$$

Si la depreciación se hace a 10 años, entonces:

$$\text{Depreciación} = 3,176 \text{ US$/ año}$$

Para obtener la ganancia neta:

Ganancia bruta	7,940 US\$/ ton
Depreciación	- 3,176 US\$/ ton
Ganancia antes de impuestos	<u>4,764 US\$/ ton</u>
Impuestos (40 %)	- 1,906 US\$/ ton
Ganancia neta	<u>2,858 US\$/ ton</u>

Para conocer el flujo de efectivo:

Ganancia neta	2,858 US\$/ ton
Depreciación	+ 3,176 US\$/ ton
Flujo de efectivo	<u>6,034 US\$/ ton</u>

En base a 1 ton / año, podemos conocer la recuperación de la inversión:

$$\frac{\text{Inversión}}{\text{Flujo de efectivo}} = \text{Tiempo de recuperación de inversión} = 5.26 \text{ años}$$

Lo anterior indica que con una rentabilidad del 25%, la inversión de la planta se recuperaría en un poco más de 5 años.

Todos los calculos anteriores se realizaron con los precios de materiales internacionales. Si el balance económico se lleva a cabo con los precios nacionales, se obtiene lo siguiente:

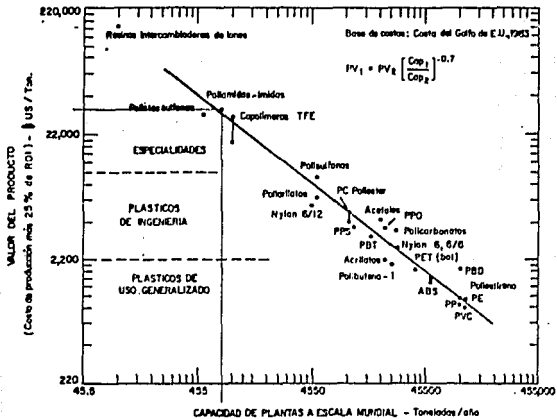
Precio comercial del producto	15,400 US\$/ ton
Costos de op. y mito.	5,884 US\$/ ton
Costos de materias primas	2,327 US\$/ ton
Ganancia del 25 % sobre la inversión	7,940 US\$/ ton
Inversión	31,760 US\$/ ton
Depreciación a 10 años	3,170 US\$/ ton
Ganancia neta	2,408 US\$/ ton
Flujo de efectivo	5,584 US\$/ ton
Tiempo de recuperación de la inversión	5.7 años

El análisis de los datos anteriores y la comparación de todos los resultados nos indica que el proyecto es igual de rentable con costos nacionales e internacionales, a pesar de la variación de los precios de las materias primas.

Los índices internacionales, muestran una tasa de interés de 11 % en Inglaterra, el índice más alto en los países que representa, por lo que el proyecto con el 25 % de margen de utilidad y una recuperación de la inversión a aproximadamente cinco años resulta ser rentable.

GRAFICA No. 1

VALOR DEL PRODUCTO COMO UNA FUNCION  
DE LA ESCALA DE PRODUCCION PARA TERMOPLASTICOS



## CAPITULO VII CONCLUSIONES

Se optimizó un proceso de obtención de n-Fenilmaleimida rentable y no contaminante, cuyas materias primas (anhídrido maleico, anilina y xileno) se encuentran disponibles en México. Se obtiene un rendimiento de 98.2 % de n-Fenilmaleimida como producto final.

Se emplea xileno como disolvente y hexano para extraer la N-Fenilmaleimida como producto final. Siendo el xileno recuperable hasta un 95 % y el hexano hasta en un 90 % para reutilizarse en cada carga.

Las características de pureza del producto final son superiores, cumpliéndose con los objetivos del trabajo.

La producción de N-Fenilmaleimida con el proceso propuesta resulta con una rentabilidad del 25 % una recuperación de la inversión a casi 5 años, lo que indica una alta rentabilidad preliminar del proceso.

### RECOMENDACIONES

Se recomienda llevar a cabo la síntesis en planta piloto para observar el comportamiento del proceso a ese nivel y poder escalar hasta planta industrial.

Durante la síntesis en planta piloto la cantidad de catalizador podría modificarse si la agitación no es eficiente, ya que esto provocaría subproductos (materia prima contaminada con ácido sulfúrico y posibles copolimerizaciones difíciles de separar).

En el caso que la síntesis de N-Fenilmaleimida no se lleve a cabo en el tiempo establecido (5-6 horas), es posible parar el reactor y adicionar ácido sulfúrico diluido en xileno en cantidades a observar.

CAPITULO VIII  
BIBLIOGRAFIA

- (1) Diver. W.E., 1982. QUIMICA Y TECNOLOGIA DE LOS PLASTICOS. Compañía Editorial Continental S.A. de C.V. México.
- (2) ANUARIO ESTADISTICO DEL PLASTICO 1990, MEXICO Y EL MUNDO IMPI Instituto Mexicano del Plástico, S.C.
- (3) Lloyd, E.M. 1986. HIGH TEMPERATURE POLYMERS. Petrochemicals Economic Process. Stanford Research Institute. Vol 86
- (4) Schvaar, R. 1986. BLENDS OF THERMOPLASTIC POLIMERS. Petrochemical Economic Process. Stanford Research Institute. Vol 175
- (5) Klages, F., 1960. TRATADO DE QUIMICA ORGANICA. Tomo I. Reverté pag.357-58.
- (6) Weinneg, S.J., 1975. QUIMICA ORGANICA. Interamericana. México. pag. 389.
- (7), (9) Lehman, J.W., 1988. OPERATIONAL ORGANIC CHEMISTRY. USA. pag. 379.
- (8) Roberts., 1965. BASIC PRINCIPLES OF ORGANIC CHEMISTRY. USA. pag 553.
- (10) Miller, T., 1969. SIDGWICK'S ORGANIC CHEMISTRY OF NITROGEN. Cloredon Press. Great Britain.
- (11), (12) Savers, C.K., 1969. THE DEHYDRATIONS OF N-ARYLMALEAMIC ACIDS WITH ACETIC ANHYDRIDE. JOC. No. 34, pag 2275-279.
- (13) Roderik, W., 1956. THE "ISOMERISM" OF N-SUBSTITUTED MALEIMIDES. pag. 1710-711.
- (14), (15) Baumgarten., 1957. ORGANIC SYNTHESSES. USA. pags. 945-46.
- (16) Kretov, A.E. and Kul'chitskaya, N.E., 1956. N-ARYLMALEIMIDES, THEIR PREPARATION, AND PROPERTIES. C.A. 50, 13771g.
- (17) Krazuo.K. et al. 1984. MALEIMIDES N-SUBSTITUTED. C.A. 104, 98099.
- (18) Kauru. K. et. al. 1984. N-PHENYLMALEIMIDE. C.A.

104,226340.

- (19) Fujinao, M. et. al. 1986. PREPARATION OF A-ARILMALEIMIDES FROM ANHIDRIDE MALEIC AND ARILMALEIMIDES. C.A. 10S, 22150.
- (20) Kirk-Orthaer. 1988. ANHIDRIDO MALEICO. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Wiley and Sons. Inc. USA. Vol. 10. pag 435-445.
- (21) Schwartz, S.S. and Goodman, S.H. 1982 PLASTICS, MATERIALS AND PROCESSES. Van Nostrand Reinhold Company. USA. PAGES 6-14, 42-43S.
- (22) Iwanote, M. et. al. Eur. Pat. Appl. EP 204,548 (Cl. COSF212/04) (1986) C.A. 106: 177070r.
- (23) Maeda, K., Fukushima, F. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61,252,211 (S6,252,211)(Cl. COSF220/14)(1986) C.A. 106: 196949.
- (24) Yoshino, H. et. al. Jpn. Kokai Tokkyo JP 01,234,455 (S9,234, 455)(Cl. COS155/02)(1989) C.A. 112: 140488
- (25) Kondo, M., et.al. (Sunitomo Naugatuck Co. Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61,174,209 (S6,174,209)(Cl. COSF212/04) (1986) C.A. 105: 227562v
- (26) Washama, J., et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,188,544 (S9,188,544)(Cl. COSL25/04)(1989) C.A. 112: 21S60b
- (27) Mori, K., Kobayashi, Y. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,143,960 (S7,143,960)(Cl. COSL55/02)(1987) C.A. 108: 3S999
- (28) Ibuki, I. et. al. (Asahi Chem. Ind. Co., Ltd.) Eur. Pat. Appl. EP 274,410 (Cl. COSJ9/14) (1988) C.A. 110: 24830a
- (29) Uchida, T., et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,188,518 (S9,188,518)(Cl. COS659/40) (1989) C.A. 112: 22110u
- (30) Nakai, Y., Sato, F. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 77,806, (S6,77,806)(Cl. G02B6/10)(1986) C.A. 105: S0283
- (31) Hirohato, Y., et al. (Ube, Cycon, Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,182,364 (S8,182,364)(Cl. COSL27/06)(1988) C.A. 110: 136369z.
- (32) Tsugawa, H., Fukuoka, S. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,130,973 (S9,130,973)(Cl. B41M5/18)(1989) C.A. 112: 45S03

- (33) Kobayashi, M. et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,156,528 (88,156,528)(Cl. B01J2/02)(1988) C.A.: 8038d
- (34) Inagaki, T. et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,122,666 (88,122,666)(Cl. C07D207/448)(1988) C.A. 109: 230798q
- (35) Igarashi, Y.M. et. al. Nippon Kagaku Kaishi 1989,(9), 1617-19 (Japan) C.A. 112: 4341r
- (36) Walker, C.J.; Griffiths, W.T. Plant. Biol. 1986 2(Regul. Chloroplast Differ), 99-104 (Eng) C.A. 105: 149830
- (37) Ito, K.; et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,121,308 (89,121,308)(Cl. C08F220/06)(1989) C.A. 112: 234309v
- (38) Yamaguchi, S.; et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,39,858 (88,39,858)(Cl. C07D207/448)(1988) C.A. 110: 212602n
- (39) Sukenik, N., Malhora, V. ACS Symp. Ser. 1985, 282(React. Oligomers), 53-61 (Eng) C.A. 104: 19851r
- (40) Kiselev, U.D., et. al., Zh. Org. Khim. 1985 21(6), 1145-50 (Russ) C.A. 104: S8063
- (41) George, A.V., Isaacs, N.S., J. Chem. Soc., Pekin Trans. 2 1985 (11), 1845-7 (Eng) C.A. 104: 206453
- (42) Matsuda, I.; et. al. Kobunshi Ronbunshu 1988, 45(7), 605-S (Japan)
- (43) Mueller-Tamm, H.; et. al. Pat. Ger Offen DE. 3,404,764 (Cl. C08F110/10)(1985) C.A. 104: 6434
- (44) Sadano, H., Kodama, M. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 60,177,067 (85,177,067)(Cl. C08L51/04)(1985) C.A. 104: 150041
- (45) Wingler, F.; et. al. Pat. Ger. Offen DE 3,430,688 (Cl. C08L25/02)(1986) C.A. 104: 208394
- (46) Florjanczyk, Z.; et. al. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1990, 28(4), 795-801 (Eng) C.A. 112: 217601n
- (47) Fukua, M., Murakami, S. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61,14,249 (86,174,249)(Cl. C08L35/06)(1986) C.A. 106: 19500s
- (48) Kato, M.; et. al. Eur. Pat. EP 176,328 (Cl. C08F212/12)(1986) C.A. 106: S5239q
- (49) Kondo, M.; et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61,275,345 (86,275,345)(Cl. C08L33/04)(1986) C.A. 106:



214953u

- (50) Kushida, Y. et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,34939  
(87 34,939)(Cl. COSL25/16)(1987) C.A. 107: 41057
- (51) Koyama, Y.; et. al. Polym. J. (Tokyo) 1987 19, (6),  
695-700 (Eng) C.A. 107: 116049e
- (52) Dean, B. U.S. 4,701,493 (Cl. 524-504)(OSL39/04)(1987)  
C.A. 108: 57219
- (53) Narita, T., Hagihara, T. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP  
62,209, 120 (87,209,120)(Cl. COSF293/00)(1987) C.A. 108:  
113175c
- (54) Hirashima, M; et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP  
62,257,913 (87,257,913)(Cl. COSF210/00)(1987) C.A. 108:  
113176d
- (55) Rivas, B.L.; et. al. Polym. Bull (Berlin) 1988 19(2),  
123-S (Eng) C.A. 108: 205164
- (56) Narita, T.; et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63 23,914  
(88 23,914)(Cl. COSF279/02)(1988) C.A. 109: 129835
- (57) Ikuma, S. (Mitsubishi Monsanto Co. Ltd.) Jpn. Kokai  
Tokkyo Koho JP 63,241,057)(Cl. COSL35/06)(1988) C.A. 111:  
8389
- (58) Tsugawa, H., Fukuoka, S. (Nippon Kayaku Co. Ltd.) Jpn.  
Kokai Tokkyo Koho JP 01,130,973 (89,130,973)(Cl.  
B41M5/18)(1989) C.A. 112: 45803
- (59) Senuma, A.; et. al. (Nippon Unicar Co. Ltd.) Eur. Pat.  
Appl. EP 363,870 (Cl. COSF255/02)(1990) C.A. 113: 116097t
- (60) Hagihara, T.; et. al Polym. Bull (Berlin) 1990 24(3),  
299-303 (Eng) C.A. 113: 172874
- (61) Hironoto, Y., et al. (Ube, Cycon, Ltd.) Jpn. Kokai  
Tokkyo Koho JP 63,182,364 (88,182,364)(Cl. COSL27/06)(1988)  
C.A. 110: 136369z
- (62) Tsuruta, G., Hirayama, t. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP  
62,112,612 (87,112,612)(Cl. COSF220/14)(1987) C.A. 107:  
218609
- (63) gOTO, h.; ET. AL. (uBE cYCON, LTD.) Jpn. Kokai Tokkyo  
Koho JP 63,291,942 (88,291,942)(Cl. COSL51/06)(1988) C.A.  
11: 79205n
- (64) Uchida, M., Ikuma, S. (mitsubishi Monsanto Chem. Co.)

- Ger Offen DE 3,436,602 (Cl. LOSL25/06)(1986) C.A. 105: 25292w
- (65) Nakai, Y., Sato, F. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 61 77,806, (86,77,806){(Cl.G02B6/10)(1986) C.A. 105: S02S3
- (66) Piermattie, V.; Brownell, G. Pat PCT Int. Appl. WO 89 08,670 (Cl. C08F2S3/01), (1989) C.A. 112: 140067h
- (67) Awaji, T. et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,99,220 (SS 99,220){(Cl. C08G59/11S)(1988) C.A. 109: 150731x
- (68) Yamamoto, K.; et. al. Eur. Pat. Appl. EP 271,349 (Cl. C08LG9/00)(1988) C.A. 109: 211918
- (69) Aoki, Y. et. al. (to Mitsubishi Monsanto Chemical) TERMOPLASTIC RESIN COMPOSITIONS. Japan Kokai 60-135453 (July 18, 1985) C.A.
- (70) Kando, M. (Sumitomo Nagatuck Co. Ltd.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,221,152 (SS,221,152){(Cl. C08L51/00)(1988) C.A. 110: 55799y
- (71) Taubitz, C.; et. al. Ger Offen. DE 3,540,119 (Cl. C08F2S3/08)(1987) C.A. 107: 17711S
- (72) Narita, T., Hagiwara, T. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 62,209, 120 (87,209,120){(Cl. C08F293/00)(1987) C.A. 108: 113175c
- (73) Nakayama, S.; et. al. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63,178,154 (SS,178,154){(Cl. C08L25/05)(1988) C.A. 110: 76772p
- (74) Hayashi, N., Maeda, T. (Denki Kagaku Kogyo K.K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01 79,248 (89 79,248) ( Cl. C08L33/10)(1989) C.A. 111: 175506g
- (75) Washama, J. (Showa Denko K.K.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,188,544 (89,188,544) (Cl. C08L25/04)(1989) C.A. 112: 21860b
- (76) Chemical Buyers directory 1989. MARKETING REPORTER. Mc Graw Hill. pags 365-69
- (77) ANIQ. 1991. ANUARIO ESTADISTICO DE LA INDUSTRIA QUIMICA MEXICANA. pags.58, 61, 91, 107, 114, 133, 159, 161, 177-179, 212.
- (78) Secretaria de Relaciones Exteriores. 1988-91. REPORTES DE IMPORTACIONES Y EXPORTACIONES EN COMERCIO EXTERIOR.

- (77) Stransky, P. 1991. ASPECTOS PETROQUIMICOS DE PETROLEOS MEXICANOS. Mercados de la Industria Química. Año 1(9) pags. 11-17
- (80) Stransky, P. 1991. PRODUCCION ANUAL DE PETROQUIMICOS DE 1990. Mercados de la Industria Química. Año 1(9) pag. 10
- (81) Stransky, P. 1991. LA INDUSTRIA DE PRODUCTOS QUIMICOS INORGANICOS EN MEXICO. Mercados de la Industria Química. Año 1(10), pags. 13-17
- (82) Grupo Provequia. 1991. LISTA DE PRECIOS AL PUBLICO AL MENUDEO VIGENTES AL 9 DE FEBRERO DE 1992. Tel. 5-69-58-44
- (83) Lista de Precios al Público de Petroquímicos Básicos PEMEX vigentes a partir del 18 de febrero de 1992.
- (84) Chemical Marketing Reporter Vol 241 (5) (3 febrero 1992)
- (85) Chemical Marketing Reporter Vol 214 (2) (13 enero 1992)
- (86) Blank L., Tarquin, A. 1990. INGENIERIA ECONOMICA. Mc Graw Hill. México. pags 203-8.
- (87) Lista de Precios de Mitsubishi International Corp. 1991 (Subsidiaria). Paseo de la Reforma 257. Del Cuahutemoc. C.P. 06500. Tel 5-33-21-00.
- (88) Escobar, Carlos. El Contexto de la Industria Petroquímica Mundial. Dirección General de Modelos y Sistemas, Centro de Evaluación de Proyectos CENYP México 1985
- (89) El Financiero Año 11 No. 2629 3 febrero 1992
- (90) El Financiero Año 11 NO. 2663 20 marzo 1992
- (91) N-PHENYLMALIMIDE. Nitto Chemical Industry Co., LTD. Información Técnica