

PATENTE DE INVENCION

=====
Your Case Nº 21.065.
=====

326546



Memoria Descriptiva

sobre

"PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE
MONOMEROS INCONVERTIDOS EN SUSPENSION
ACUOSA".

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en: Berdan Avenue, Township of Wayne,
Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

Esta invención se relaciona con mejoras
en un método de recuperación de monómeros sin reac-
cionar de la suspensión polímera acuosa obtenible
tras la polimerización de acrilonitrilo o copolime-
rización de acrilonitrilo con uno o más monómeros

5.



de vinilo copolimerizables con aquél, en presencia de un catalizador de polimerización de reducción-oxidación, que comprende un compuesto sulfoxilo reductor soluble en agua.

5. Es bien conocida la polimerización de acrilonitrilo solo o con otros monómeros en un medio acuoso en presencia de un catalizador de polimerización de reducción-oxidación, que comprende un compuesto sulfoxilo reductor soluble en agua.
10. Los compuestos sulfoxilos reductores solubles en agua incluyen al dióxido de azufre, sulfitos, bisulfitos, metabisulfitos, hidrosulfitos y tiosulfatos. Con tales compuestos sulfoxilos reductores, los sistemas catalizadores de reducción-oxidación, que usan oxidantes tales como el peróxido de hidrógeno, persulfatos y cloratos son conocidos y usados como catalizadores de polimerización de acrilonitrilo. Con tales sistemas catalizadores de reducción-oxidación, el acrilonitrilo puede polimerizarse solo o con otros monómeros, tales como los descritos en las patentes estadounidenses números 3.104.938, concedida el 24 de Septiembre de 1963, y 3.040.008, concedida el 19 de Junio de 1962, y en las otras diversas patentes estadounidenses mencionadas en las citadas.
15. En relación con la polimerización de polímeros de acrilonitrilo en medios acuosos, se han propuesto dos métodos para recuperar los restantes monómeros sin reaccionar del sistema de polimerización, comprendiendo uno de dichos métodos la separación del polímero del sistema de polimerización mediante pre-
- 20.
- 25.
- 30.



5. cipitación y filtración, y calentando el filtrado para evaporar el monómero sin reaccionar, comprendiendo el otro método el calentamiento de la suspensión polímera o el insuflado de vapor de agua en dicha suspensión sin separar preliminarmente el polímero, evaporándose o destilándose así el monómero sin reaccionar. Como en el primer método ha de tratarse un gran volumen de líquido diluido, es decir, un volumen combinado del filtrado obtenible tras la
10. separación del polímero y el efluente del lavado, el último método es evidentemente más económico. Sin embargo, el último método no está exento de desventajas, pues, el polímero es calentado también de manera que sea susceptible de amarillarse o degradarse.
15. La presente invención proporciona un método de recuperación de monómeros sin reaccionar, que comprende la adición de suficiente perborato alcalino, preferiblemente perborato sódico, a una suspensión de polímero acuosa obtenible tras la polimerización
20. de acrilonitrilo en presencia de un catalizador de reducción-oxidación, que comprende un compuesto sulfoxilo reductor, para elevar el pH entre 3 y 7, inactivándose así el compuesto sulfoxilo sin reaccionar antes de la recuperación del monómero sin reaccionar.
25. La invención consigue tales objetos como prevención a la degradación del polímero y del monómero recuperado, como prevención de una ulterior polimerización del monómero y como prevención a la formación de beta-sulfopropionitrilo y/o beta-sulfopropionato dentro de la torre de recuperación.
- 30.



- En la reacción de polimerización catalizada mediante un sistema de iones sulfoxilos reductores de iones cloratos, el medio de polimerización se mantiene preferiblemente por debajo de un pH de 3, pues, a cualquier pH superior se producirán elevaciones anormales en el mismo durante la reacción, así como un resultante incremento en el peso molecular y una correspondiente reducción en el grado de polimerización. Si se satisface este requisito de pH, la suspensión polímera obtenible tras el completamiento de la reacción tendrá un pH próximo a 1,5 a 3. Sin embargo, existe una abundante literatura que indica que, como los polímeros de poliacrilonitrilo y acrilonitrilo contienen grupos nitrilos, se convertirían en ácido poliacrílico o poliacrilamida tras la saponificación si estuviese presente un ácido o un álcali. Además, es sabido que la presencia de grupos COOH o CONH_2 que pueden producirse tras la saponificación, no solo diversifica la cualidad formadora de hilos de la fibra, sino que además altera su receptividad a los tintes. Por consiguiente, es de vital importancia, desde el punto de vista de la estabilidad del producto y de la uniformidad del mismo, evitar la degradación del polímero en la medida de lo posible. El acrilonitrilo y los monómeros copolimerizables con él, es decir, el acrilato de metilo, etc., así como sus polímeros, son también saponificados en presencia de ácidos o álcalis. Por ejemplo, el grado de hidrólisis (temperatura de reacción: 45°C ; tiempo de reacción: 1,5 horas) del
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



monómero es como sigue:

<u>pH</u>	<u>Grado de hidrolisis del monómero.</u>
1,5	9 %
2	2 %
5. 3	1 %
4-6	Ninguna reacción apreciable
7-10	30% - 60%

10. Resultará evidente por la tabla anterior que, a fin de evitar la degradación del polímero y asimismo del monómero en la recuperación de monómeros sin reaccionar de dicha suspensión polímera, es necesario ajustar la suspensión a un pH de 3 a 7.

15. Como en la suspensión polímera se contienen cantidades sustanciales de monómero y catalizador sin reaccionar, dependiendo del grado de polimerización, es necesario inhibir la reacción de polimerización por algún medio. Si no se inhibe la reacción, la polimerización progresa más induciendo unos incrementos anormales en el peso molecular, ramificación y otros resultados inconvenientes, de manera que

20. no puede fabricarse el polímero deseado. Cuando se emplee el catalizador de reducción-oxidación que comprende un compuesto sulfoxilo reductor, la suspensión polímera contendrá SO_3H_2 . La inactivación de este

25. SO_3H_2 impide por completo la polimerización en la columna de recuperación, lo que ha producido hasta ahora complicaciones en la recuperación del monómero.

30. Hemos descubierto que el SO_3H_2 puede inactivarse y mantenerse el pH en el valor de 3 a 7 durante la recuperación de los monómeros sin reaccionar,



si se añade suficiente perborato alcalino, preferiblemente perborato sódico, a la suspensión polímera para elevar su pH entre 3 y 7 antes de la recuperación de los monómeros de la misma.

5. Cuando se disuelve perborato sódico en agua, se forman peróxido de hidrógeno, borax e hidróxido sódico. El peróxido de hidrógeno oxida al ácido sulfuroso liberado por el catalizador sin reaccionar que lo convierte en ácido sulfúrico, inactivando así al sistema catalizador de polimerización. Este ácido sulfúrico es luego neutralizado por el hidróxido sódico, impidiendo que descienda el pH debido a esta formación de ácido sulfúrico. El borax sirve de agente neutralizador para mantener al pH relativamente constante dentro del valor de 3 a 7.
- 10.
- 15.

Esta invención se describirá adicionalmente con detalle mediante los siguientes ejemplos, que proporcionan versiones específicas de la misma.

EJEMPLO 1 -

20. El análisis de la suspensión obtenida por polimerización de una mezcla monómera compuesta de un 90% de acrilonitrilo y un 10% de acetato de vinilo en presencia de una solución acuosa de ácido nítrico conteniendo un catalizador de reducción-oxidación
25. (clorato sódico y sulfito sódico: empleándose un exceso de sulfito sódico), mostró un 0,97% de ácido sulfuroso residual. Se añadió perborato sódico a la citada suspensión en una cantidad equivalente, en moles, a la del ácido sulfuroso residual, que ajustó el pH
30. de la suspensión en 3, 7, tras lo cual la reacción



- de polimerización fué inmediatamente inhibida, de manera que no se observó ningún incremento en el grado de polimerización o en el peso molecular del polímero final. Luego se destiló con vapor de agua la suspensión polímera para recuperar los monómeros sin reaccionar. No se observó ninguno de los problemas normalmente asociados a la formación de beta-sulfo-propionitrilo y/o beta-sulfopropionato.

EJEMPLO 2 -

10. El análisis de la suspensión polímera preparada mediante polimerización de una mezcla monómera compuesta de un 90% de acrilonitrilo y un 10% de acrilato de metilo en presencia de una solución acuosa de ácido nítrico conteniendo un catalizador de reducción-oxidación (clorato sódico y sulfito sódico: empleándose un exceso de sulfito sódico), mostró que el ácido sulfuroso residual era del 0,95%. Se añadió perborato sódico a la anterior suspensión en una cantidad equivalente, en moles, a la del ácido sulfuroso residual, que ajustó el pH de la suspensión en 5,1, tras lo cual se inhibió inmediatamente la polimerización, de manera que no se observó ningún incremento en el grado de polimerización o peso molecular del polímero final. Luego se insufló vapor de agua en la misma suspensión para destilar el monómero sin reaccionar.
15. De nuevo, no se encontró ninguna de las complicaciones normalmente asociadas a la formación de beta-sulfo-propionitrilo y otras sales en la torre de recuperación y el contenido en SO₂ del monómero recuperado era inferior al 0,001%. No se detectó ninguna polime-
- 20.
- 25.
- 30.



rización ulterior después de dejarse reposar la suspensión durante semanas a temperatura ambiente, sin la adición de ningún inhibidor de polimerización.

- N O T A -

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE MONOMEROS INCONVERTIDOS EN SUSPENSION ACUOSA"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para la recuperación de monómeros inconvertidos en suspensión acuosa, siendo dicho monómero acrilonitrilo principalmente y procediendo la suspensión acuosa que lo contiene de la polimerización de tal material monómero, en presencia
15. de un catalizador de reducción-oxidación, compuesto por un sulfoxilo reductor, soluble en agua, caracterizado porque, en una primera etapa, se adiciona a dicha suspensión de compuesto monómero, la cantidad suficiente de perborato alcalino, para elevar el pH
20. de dicha suspensión entre 3 y 7, en una segunda etapa se separa el polímero sólido de dicha suspensión y en una tercera y última etapa, se destila mediante arrastre con vapor de agua, la solución resultante de la separación de dicho polímero que, contiene los monómeros inconvertidos.
25. 30.

326546 - 9 -



2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el perborato alcalino es perborato sódico.

5. 3ª.- "Procedimiento para la recuperación de monómeros inconvertidos en suspensión acuosa"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

10 MAY. 1966

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

A. GOMEZ ACEDO Y MODESTO
p. Firmado: A. GARCIA BRAVO