

PATENTE DE INVENCION

=====

Your Case No. 20.268.

326648

326648

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la recuperación de material monómero sin reaccionar".



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 reaccionar de la suspensión polimera acuosa obtenible tras la polimerización de acrilonitrilo ó copolimerización de acrilonitrilo con uno ó más monómeros

5.



vinilos copolimerizables con aquel, en presencia de un catalizador de polimerización de iones sulfoxilos reductores de iones cloratos.

- En relación con la polimerización de polímeros de acrilonitrilo en medios acuosos, se han propuesto dos métodos de recuperación de monómeros sin reaccionar del sistema de polimerización, comprendiendo uno de dichos métodos la separación del polímero del sistema de polimerización mediante precipitación y filtración, y calentando el filtrado para evaporar el monómero sin reaccionar, comprendiendo el otro método el calentamiento de la suspensión polímera ó el insuflado de vapor de agua en dicha suspensión, sin separar preliminarmente el polímero, evaporándose ó destilándose así el monómero sin reaccionar. Como el primer método ha de tratarse un gran volumen de líquido, es decir, un volumen combinado del filtrado obtenible tras la separación del polímero y el efluente, 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 es susceptible de amarillearse ó degradarse.
5. En relación con la polimerización de polímeros de acrilonitrilo en medios acuosos, se han propuesto dos métodos de recuperación de monómeros sin reaccionar del sistema de polimerización, comprendiendo uno de dichos métodos la separación del polímero del sistema de polimerización mediante precipitación y filtración, y calentando el filtrado para evaporar el monómero sin reaccionar, comprendiendo el otro método el calentamiento de la suspensión polímera ó el insuflado de vapor de agua en dicha suspensión, sin separar preliminarmente el polímero, evaporándose ó destilándose así el monómero sin reaccionar. Como el primer método ha de tratarse un gran volumen de líquido, es decir, un volumen combinado del filtrado obtenible tras la separación del polímero y el efluente, 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 es susceptible de amarillearse ó degradarse.
10. En relación con la polimerización de polímeros de acrilonitrilo en medios acuosos, se han propuesto dos métodos de recuperación de monómeros sin reaccionar del sistema de polimerización, comprendiendo uno de dichos métodos la separación del polímero del sistema de polimerización mediante precipitación y filtración, y calentando el filtrado para evaporar el monómero sin reaccionar, comprendiendo el otro método el calentamiento de la suspensión polímera ó el insuflado de vapor de agua en dicha suspensión, sin separar preliminarmente el polímero, evaporándose ó destilándose así el monómero sin reaccionar. Como el primer método ha de tratarse un gran volumen de líquido, es decir, un volumen combinado del filtrado obtenible tras la separación del polímero y el efluente, 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 es susceptible de amarillearse ó degradarse.
15. En relación con la polimerización de polímeros de acrilonitrilo en medios acuosos, se han propuesto dos métodos de recuperación de monómeros sin reaccionar del sistema de polimerización, comprendiendo uno de dichos métodos la separación del polímero del sistema de polimerización mediante precipitación y filtración, y calentando el filtrado para evaporar el monómero sin reaccionar, comprendiendo el otro método el calentamiento de la suspensión polímera ó el insuflado de vapor de agua en dicha suspensión, sin separar preliminarmente el polímero, evaporándose ó destilándose así el monómero sin reaccionar. Como el primer método ha de tratarse un gran volumen de líquido, es decir, un volumen combinado del filtrado obtenible tras la separación del polímero y el efluente, 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 es susceptible de amarillearse ó degradarse.
20. En relación con la polimerización de polímeros de acrilonitrilo en medios acuosos, se han propuesto dos métodos de recuperación de monómeros sin reaccionar del sistema de polimerización, comprendiendo uno de dichos métodos la separación del polímero del sistema de polimerización mediante precipitación y filtración, y calentando el filtrado para evaporar el monómero sin reaccionar, comprendiendo el otro método el calentamiento de la suspensión polímera ó el insuflado de vapor de agua en dicha suspensión, sin separar preliminarmente el polímero, evaporándose ó destilándose así el monómero sin reaccionar. Como el primer método ha de tratarse un gran volumen de líquido, es decir, un volumen combinado del filtrado obtenible tras la separación del polímero y el efluente, 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 es susceptible de amarillearse ó degradarse.

- La presente invención proporciona un método de recuperación de monómeros sin reaccionar, que comprende la adición de una sustancia capaz de oxidar compuestos sulfoxilos reductores y una sustancia alcalina a una suspensión acuosa polímera obtenible tras la polimerización de acrilonitrilo en presencia de un sistema catalizador de iones sulfoxilos reductores de iones cloratos, inactivándose así el compuesto sulfoxilo
25. La presente invención proporciona un método de recuperación de monómeros sin reaccionar, que comprende la adición de una sustancia capaz de oxidar compuestos sulfoxilos reductores y una sustancia alcalina a una suspensión acuosa polímera obtenible tras la polimerización de acrilonitrilo en presencia de un sistema catalizador de iones sulfoxilos reductores de iones cloratos, inactivándose así el compuesto sulfoxilo
30. La presente invención proporciona un método de recuperación de monómeros sin reaccionar, que comprende la adición de una sustancia capaz de oxidar compuestos sulfoxilos reductores y una sustancia alcalina a una suspensión acuosa polímera obtenible tras la polimerización de acrilonitrilo en presencia de un sistema catalizador de iones sulfoxilos reductores de iones cloratos, inactivándose así el compuesto sulfoxilo



5. sin reaccionar y ajustándose dicha suspensión a un pH de 4 a 6 y, finalmente, la recuperación del monómero sin reaccionar. La invención consigue tales objetos como prevención a la degradación del polímero y del monómero recuperado, prevención de una ulterior polimerización del monómero y prevención del burbujeo que pudiera producirse en el curso de la recuperación.

10. Los compuestos que son capaces de producir iones sulfoxilos reductores incluyen al dióxido, sulfito, metabisulfito, hidrosulfito, bisulfito y tiosulfato de azufre.

15. En la reacción de polimerización catalizada por un sistema de iones sulfoxilos reductores de iones cloratos, el medio de la polimerización se mantiene preferiblemente por debajo de un pH 3, pues a cualquier pH superior se producirán anormales elevaciones en el pH durante la reacción, así como el resultante incremento en el peso molecular y la correspondiente reducción en el grado de polimerización. Si se satisface este requisito de pH, la suspensión polímera obtenible tras el completamiento de la reacción se encontrará próxima a un pH de 1,5 a 3. Sin embargo, existe una abundante literatura que indica que como el poli-acrilatonitrilo y los copolímeros de acrilonitrilo contienen grupos nitrilos, serían convertidos en ácido poliacrílico ó poliacrilamida tras la saponificación, si estuviera presente un ácido ó álcali. Además, es sabido que la presencia de grupos COOH ó CONH₂, que pueden producirse tras la saponificación, no sólo diversifica la calidad productora de hilos de la fibra, sino que
- 20.
- 25.
- 30.



además altera su receptividad a los tintes. Por consiguiente, es de vital importancia, desde el punto de vista de la estabilidad y uniformidad del producto, evitar la degradación del polímero en la mayor medida posible.

- 5. El acrilonitrilo y los monómeros copolimerizables con él, es decir el acrilato metílico, etc., lo mismo que sus polímeros, son también saponificados en presencia de ácidos ó álcalis. Por ejemplo, el grado de hidrólisis (temperatura de reacción: 45°C; tiempo de reacción: 1,5 horas) del monómero es como sigue:

pH	Grado de hidrólisis del monómero
1.5	9 %
2	2 %
3	1 %
4-6	Ninguna reacción apreciable
7-10	30 % - 60 %

- 15. Resultará evidente por la anterior tabla que, a fin de evitar la degradación del polímero y asimismo del monómero, en la recuperación del monómero sin reaccionar de dicha suspensión polímera, es necesario ajustar la suspensión a un pH de 4 a 6.

- 20. 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 no puede fabricarse el
- 25.
- 30.



- polímero deseado. Cuando se emplea el catalizador de reducción-oxidación de iones cloratos-iones sulfoxilos de la presente invención, la suspensión polimera contendrá SO_3H_2 . Hemos observado que la inactivación de este SO_3H_2 no solo evita por completo la polimerización en la columna de recuperación, que ha dado lugar anteriormente a problemas en la recuperación del monómero, sino que además impide el burbujeo dentro de la columna de recuperación, lo que imposibilitaría la recuperación del monómero. La prevención del burbujeo es particularmente importante cuando se emplea un compuesto donador de iones sulfoxilos en exceso respecto a un compuesto donador de iones cloratos.
5. 10.

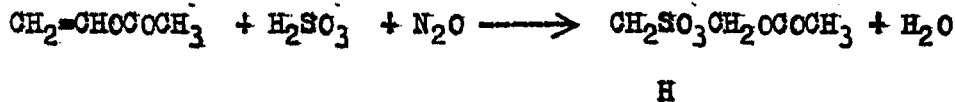
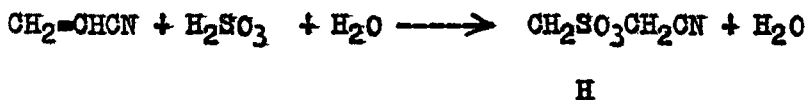
- La separación del SO_3H_2 , es decir su inactivación, se efectúa añadiendo un miembro del grupo consistente en varios agentes oxidantes capaces de reaccionar con SO_3H_2 , tales como peróxido, permanganato, bicromato y clorato de hidrógeno. Así, en agua ácida, el SO_3Na_2 existe en la forma de SO_3H_3 , pero tras la adición de tal agente oxidante, se convierte en SO_4H_2 , dejando de existir en la forma de SO_3H_2 .
15. 20.

- Aunque la inactivación del SO_3H_2 inhibe la reacción de polimerización y evita la polimerización y burbujeo en la columna de recuperación, la adición de tal agente oxidante no es suficiente para controlar el pH del sistema. Inversamente, debido al SO_4H_2 , a formar tras la adición de tal agente oxidante, el pH es disminuido, siendo indeseable el resultado con vistas a evitar la degradación del polímero y del monómero.
25. 30.
- Por consiguiente, de acuerdo con la presente invención



la adición de dicho agente oxidante debe efectuarse mediante la adición de una sustancia alcalina tal como peróxido alcalino, NH₄OH, NaOH, CO₃Na₂, CO₃K₂ y CO₃HNa.

- Si el único objeto es controlar el pH de la suspensión, ello puede conseguirse simplemente añadiendo una sustancia alcalina, por ejemplo NH₄OH, NaOH, KOH, CO₃Na₂, CO₃K₂, CO₃Na, etc., a la suspensión polimera. Sin embargo, se ha observado que, a menos que se separe el SO₃H₂, el monómero sin reaccionar no puede recuperarse, pues se forma beta-sulfopropionitrilo ó beta-sulfopropionato, que es el producto de adición entre SO₃H₂ y acrilonitrilo ó metacrilato sin reaccionar, al ganar la suspensión en pH, particularmente a un pH de 3 ó más. Esta reacción de adición puede representarse como sigue:



20.

Así, es necesario separar el SO₃H₂ antes de que la suspensión sea ajustada a un pH de 4 a 6 con una sustancia alcalina.

25.

Resumiendo, la presente invención se caracteriza por la adición de una sustancia alcalina junto con un agente oxidante a fin de separar el SO₃H₂ y ajustar la suspensión a un pH de 4 a 6, en virtud de lo cual se impide eficientemente en una sola operación la degradación del polímero y del monómero a recuperar, la post-polimerización después del completamiento de la polime

30.

3266482



rización, el burbujeo en la columna de recuperación y la formación de subproductos de la interacción entre el monómero sin reaccionar y el SO_3H_2 .

5. La presente invención se comprenderá mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

10. Se polimerizó una mezcla monómera de un 90 % de acrilonitrilo y un 10 % de acrilato metílico en una solución acuosa de ácido nítrico con ayuda del catalizador de reducción-oxidación de $\text{ClO}_3\text{Na}-\text{SO}_3\text{Na}_2$ (usando un exceso de SO_3Na_2). Tras el análisis de la resultante suspensión (pH 2,7), se observó que el SO_3H_2 residual era del 0,57 %.

15. A la anterior suspensión se añadió una relación molar variable de H_2O_2 respecto al SO_3H_2 residual, como se muestra en la siguiente tabla, que indica también, además de las cantidades relativas de H_2O_2 añadidas, los porcentajes de SO_3H_2 residual y los valores de pH subsiguientes a dicha adición.

H_2O_2 añadido SO_3H_2 residual (Relación molar).	pH		Porcentajes de SO_3H_2 residual. SO_3H_2 después de la adición x 100 SO_3H_2 antes de la adición.
	Suspensión.	Después de la adición de H_2O_2 .	
(1) 1/1	2.7	1.4	0
(2) 0.9/1	"	1.4	2.2
(3) 0.85/1	"	1.5	6.6
(4) 0.7/1	"	1.6	17.5
(5) 0.5/1	"	1.8	34.2

30. La adición de H_2O inhibió inmediatamente la



reacción de polimerización y no se observaron ulteriores incrementos en el peso molecular y en el grado de polimerización, pero el pH de la suspensión fué disminuído.

5. Los monómeros sin reaccionar fueron recuperados de la suspensión (1) de la anterior tabla y de una suspensión que había sido ajustada a un pH de 4 a 6 con 5,1 a 5,4 cm³ de 1N-NH₄OH, insuflando vapor de agua en dichas suspensiones para la destilación.

10. Las cantidades medidas de ácido carboxílico y los grados de hidrólisis de los monómeros y de los resultantes polímeros se muestran seguidamente:

	Suspensión, pH 1,4 (sin NH ₄ OH).	Suspensión, pH 4-6 (adición de NH ₄ OH).
Acido carboxílico en el polímero	0.34 %	0.25 %
Grado de hidrólisis de los monómeros	9 %	0 %

20. (Nota). Las cantidades de ácido carboxílico en los polímeros fueron medidas mediante titulación conductométricas de soluciones de dimetilformamida.

25. Resultará evidente que, en el caso de la muestra que había sido ajustada a un pH de 4 a 6, no se observó ningún incremento en la cantidad de ácido carboxílico ni fueron hidrolizados los monómeros. Además, los monómeros sin reaccionar pudieron recuperarse satisfactoriamente sin implicar una adicional polimerización y burbujeo en la columna de recuperación.

EJEMPLO 2

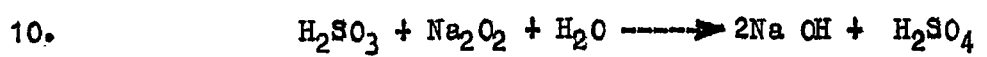
30. Se polimerizó una mezcla monómera del 90 %

326648



de acrilonitrilo y el 10 % de acrilato metílico en una solución acuosa de ácido nítrico con ayuda de catalizador de reducción-oxidación de $\text{ClO}_3\text{Na}-\text{SO}_3\text{Na}_2$. Tras el análisis de la resultante suspensión (pH 2,7), se observó que el SO_3H_2 residual era de 0,55 %.

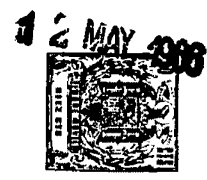
(1) A la anterior suspensión se añadió un mol equivalente de Na_2O_2 respecto al SO_3H_2 . Se esperaba que la siguiente reacción produjese una suspensión neutra:



De hecho, aunque el SO_3H_2 residual fué fácilmente separado, la suspensión final tenía un valor de pH considerablemente elevado (pH 12). Probablemente, ello se debe al hecho de que antes de oxidarse el SO_3H_2 residual, formó un compuesto de adición con el monómero sin reaccionar al incrementarse el pH del sistema, dejando así un exceso de Na_2O_2 .

(2) Por otra parte, la suspensión a la que se añadió 0,6 mol de H_2O_2 mas 0,5 mol de Na_2O_2 por mol de SO_3H_2 , no tenía ningún SO_3H_2 residual, mostrando un pH de 4,5. Los monómeros fueron recuperados de las suspensiones 1 y 2 mediante insuflado de vapor de agua. El análisis del resultante polímero y de los monómeros recuperados dió los siguientes resultados:

	<u>Suspensión, pH 12.</u>	<u>Suspensión, pH 4,5.</u>
Acido carboxílico en el polímero	0,48 %	0,26 %
Grado de hidrolisis de los monómeros	80 %	0 %



326648

EJEMPLO 3

5. Se polimerizó una mezcla monómera de un 90 % de acrilonitrilo y un 10 % de acrilato metílico en una solución acuosa de ácido nítrico con ayuda de catalizador de reducción-oxidación de $\text{ClO}_3\text{Na}-\text{SO}_3\text{Na}_2$ (usando un exceso de SO_3Na_2). Tras el análisis de la resultante suspensión, se observó que el SO_3H_2 residual era del 0,56 %.

10. A la anterior suspensión se añadió 1 mol de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por cada 3 moles del SO_3H_2 residual. Se observó que el SO_3H_2 residual era del 0 %, siendo el pH de 1,4. Después de ajustarse la suspensión a un pH de 5, con 1 N-NaOH, los monómeros fueron recuperados insuflando vapor de agua en la suspensión.

15. Después de dicha recuperación, el polímero contenía un 0,25 % de ácido carboxílico, siendo el grado de hidrólisis de los monómeros del 0 %.

N O T A

20. 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, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE MATERIAL MONOMERO SIN REACCIONAR"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1ª.- Procedimiento para la recuperación de material monómero sin reaccionar, que comprende acril-



326648

5. nitrilo de suspensiones acuosas obtenidas tras la poli-
merización de tal material monómero en presencia de un
sistema catalizador de iones sulfoxilos reductores de
iones cloratos, caracterizado porque se oxida el com-
puesto sulfoxilo reductor con un agente oxidante, se
ajusta el pH de la suspensión entre 4 y 6 mediante adi-
ción de una sustancia alcalina y se destila por arres-
tre con vapor de agua la suspensión así tratada.

10. 2.- Procedimiento para la recuperación
de material monómero sin reaccionar, tal y como queda
sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de once hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 MAY. 1968
AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. p. Firmador: A. GARCIA BRAVO