



PATENTE DE INVENCION

Your Case No. 21.070
=====

326929

326929

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la recuperación de monómeros in
convertidos en suspensión acuosa".

Solicitante: AMERICAN CYANAMID COMPANY, entidad norteamericana,
residente en Berdan Avenue, Township of Wayne, Es-
tado 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 polímera acuosa obte
nible tras la polimerización de acrilonitrilo o copo
5. limerización de acrilonitrilo con uno o más monómeros



vinilos 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. Los compuestos sulfoxilos reductores solubles en agua incluyen al dióxido, sulfitos, bisulfitos, metabisulfitos, hidrosulfitos y tiosulfatos de azufre. Con tales compuestos sulfoxilos reductores, se conocen y usan como catalizadores de polimerización de acrilonitrilo sistemas que utilizan oxidantes tales como peróxido, persulfatos y cloratos de hidrógeno. Con tales sistemas catalizadores de reducción-oxidación, el acrilonitrilo puede polimerizarse solo o con otros monómeros tales como los descritos en las patentes estadounidenses número 3.104.938, concedida el 24 de septiembre de 1.963, y 3.040.008, concedida el 19 de junio de 1.962, y en las otras patentes estadounidenses mencionadas en aquéllas.
- 10.
- 15.
- 20.

25. 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 precipitación y filtración, y el calentamiento
- 30.

326929

- 3 -



- to del 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 después de la separación del polímero y el efluente de lavado, el último método es evidentemente más económico. Sin embargo, el último método no está exento de desventajas, pues el polímero se calienta también de manera que es susceptible de amarillearse o degradarse.
- 5.
- 10.
15. La presente invención proporciona una mejora en tales métodos de recuperación de los monómeros sin reaccionar y del polímero de acrilonitrilo, que comprende la elevación del pH de su suspensión acuosa a un valor comprendido entre 4 y 6 antes de recuperar los monómeros sin reaccionar, inactivándose así el compuesto sulfoxilo sin reaccionar, la prevención de una ulterior polimerización de los monómeros y la reducción del pH de la suspensión polímera, antes o después de la recuperación de tales monómeros, a un valor de 4 aproximadamente e inferior, mejorándose así la blancura de las fibras obtenidas de tal polímero.
- 20.
- 25.

30. En la reacción de polimerización catalizada por un sistema catalizador de reducción-oxidación que utilice un compuesto sulfoxilo reductor

326929



- soluble en agua, tal como el sistema de iones sulfonilos 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 valor del 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 polimérica obtenible tras el completamiento de la reacción se encontrará a un valor de pH próximo a 1,5-3. Sin embargo, existe una abundante literatura que indica que, como los copolímeros de poliacrilonitrilo y acrilonitrilo contienen grupos nitrilos, se convertirían en ácido poliacrílico o poliacrilemida tras su saponificación, si estuviese presente un ácido o álcali. Además, es sabido que la presencia de grupos COOH ó CONH₂ que pueden producirse tras la saponificación, no sólo diversifica la cualidad productora 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 y uniformidad del producto, evitar la degradación del polímero en la mayor medida posible. El acrilonitrilo y los monómeros copolimerizables con él, es decir el acrilato metílico, 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 monómero es como sigue:
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

326929

- 5 -



<u>pH</u>	<u>Grado de hidrólisis del monómero</u>
1.5	9%
2	2%
3 B	1%
4-6	Sin reacción apreciable
7-10	30%-60%

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

Como en la suspensión polímera se contienen cantidades sustanciales de monómero y catalizador sin reaccionar, según sea el grado de polimerización, es necesario inhibir la reacción de polimerización por algún medio. Si no se inhibe esta reacción, la polimerización progresa adicionalmente, induciendo unos incrementos anormales en el peso molecular, ramificación y otros resultados inconvenientes, de manera que no puede fabricarse el deseado polímero. Cuando se emplea el catalizador de reducción-oxidación que comprende un compuesto sulfoxilo reductor, la suspensión polímera contendrá SO_3H_2 . La inactivación de este SO_3H_2 impide por completo la polimerización en la columna de recuperación, lo que ha producido hasta ahora problemas en la recuperación del monómero.

Así, el sistema de reducción-oxi-



- dación que comprende un compuesto sulfoxilo reductor soluble en agua, puede inactivarse elevando el pH de la suspensión acuosa de polímero y monómeros sin reaccionar entre 4 y 6, mediante la adición de una sustancia alcalina, tal como el hidróxido, carbonato o bicarbonato de un metal alcalino o amoníaco. Sin embargo, con la elevación en el pH de la suspensión polímera acuosa, la blancura de las fibras obtenidas de tal polímero de acrilonitrilo tenderá a reducirse.
5. Una ligera mejora en la blancura de tales fibras incrementará grandemente el valor comercial de tales fibras.
- 10.

- Yo he descubierto que tal mejora en la blancura de las fibras producidas por el polímero de acrilonitrilo recuperado de una suspensión acuosa del mismo que había sido tratada de este modo para evitar una adicional polimerización de los materiales monómeros contenidos en la misma elevando el pH entre 4 y 6, podía conseguirse ajustando el pH de la suspensión polímera en 4 aproximadamente y menos, antes o después de recuperar los monómeros sin reaccionar de la misma. Sorprendentemente, esta reducción en el pH no reactiva el sistema catalizador y el objeto consistente en evitar una adicional polimerización del material monómero durante la operación de recuperación se consigue junto con la mejorada blancura del producto fibroso de polímero de acrilonitrilo. Esta reducción en el pH a un valor de 4 aproximadamente e inferior puede conseguirse mediante adición a la suspensión polímera de un ácido inorgánico
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



tal como ácido nítrico, sulfúrico, clorhídrico o fórfico.

- Esta invención se describirá adicionalmente con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos, que proporcionan versiones específicas de la misma. Los porcentajes y partes de los ejemplos son en peso, salvo indicación en contrario.
- 5.

EJEMPLO I.

- En un tanque de polimerización se
10. introdujeron 26,3 partes de una mezcla de monómeros consistente en un 91% de acrilonitrilo y un 9% de acrilato metílico, 0,11 parte de metacril-sulfonato sódico, 0,06 parte de clorato sódico, 1,38 partes de sulfito sódico y 71,2 partes de agua pura. El pH fué -
15. ajustado con ácido nítrico en 2,7 y la polimerización se realizó a 55°C. Luego se ajustó el pH en 4,5 mediante adición de una solución acuosa de sosa cáustica al 1% para detener la reacción de polimerización inactivando el sistema catalizador.

20. Mediante este tratamiento, el catalizador sin reaccionar se hizo inerte y se mantuvieron constantes la concentración del polímero en la suspensión polímera acuosa después de detenerse la polimerización, y el peso molecular del polímero, evitándose perfectamente toda post-polimerización.
- 25.

- Quando se recuperaron los monómeros sin reaccionar de esta suspensión polímera acuosa, el monómero no polimerizó durante la operación de recuperación y no hubo que detener la operación como
30. hubiera ocurrido si no se hubiese efectuado este tra



tamiento.

- Luego se añadió ácido sulfúrico a la suspensión polímera acuosa restante, de manera que pudiese reducirse el pH de la suspensión. Las relaciones entre los valores de pH de la suspensión polímera, el polímero y la solución hilable producida a partir de tal polímero, así como la blancura de las fibras cuando se ha añadido sosa cáustica a la suspensión, de manera que el pH pudiera ser superior a 4,5, seguido en ciertos casos por la reducción del pH con ácido sulfúrico, fueron como se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

<u>pH de la, - suspensión</u>	<u>pH del po- límero.</u>	<u>pH de la solu- ción hilable.</u>	<u>Blancura de las fibras.</u>
1.0	3.9	3.1	1.4
1.5	4.4	3.8	2.2
2.0	5.1	4.3	3.0
3.0	5.6	4.4	3.5
4.0	6.0	4.5	4.0
5.0	6.3	4.8	5.0
6.0	6.5	4.9	6.0

- El pH o acidez del polímero de la presente invención es un valor obtenido después de que el polímero había sido separado por filtración de la suspensión polímera acuosa a la que se había ajustado el pH, se había rociado agua en una cantidad 20 veces mayor sobre el polímero varias veces a temperatura ambiente, para liberar al polímero de los residuos, como del ácido y el catalizador empleados para la po

18 MAY. 1960

- limerización y el ácido y álcali usados para el ajuste del pH y el polímero se había dispersado luego en agua destilada (de manera que la concentración de la suspensión polímera fuese del 11%) y se hubo medido
5. el pH de la dispersión.

- La blancura de las fibras se midió utilizando el grado de reflexión de las mismas con un espectrofotómetro Modelo EPV-2A, fabricado por Hitachi, Limited. Cuanto mayor sea el número, más e levado será el grado de coloración.
- 10.

- La tabla 1 muestra que mediante adición de la sustancia alcalina a la suspensión polímera acuosa después de la polimerización, se interrumpía la polimerización (en tal caso, a fin de hacer efectiva la interrupción de la polimerización, -
15. fué necesario ajustar el pH en más de 4,0), pero que mediante ajuste del pH de la suspensión polímera acuosa, después de la interrupción de la polimerización, en un valor inferior a 4,0, se mejoraba notablemente
20. la blancura de las fibras.

EJEMPLO 2

- Se introdujeron continuamente en un recipiente de polimerización 26 partes de una mezcla de monómeros consistentes en un 90% de acrilonitrilo y un 10% de acrilato de metilo, 71 partes de -
25. agua, 0,06 parte de clorato sódico y 1,38 partes de sulfito sódico. La polimerización se efectuó ajustando el pH con ácido nítrico en un valor de 2,7. -
- Luego se añadió continuamente una solución acuosa de
30. sosa cáustica al 1% a la suspensión polímera acuosa



rebosante, de manera que su pH pudiese ajustarse en 5,0.

- Mediante este tratamiento, el catalizador sin reaccionar se hizo inerte, la concentración del polímero en la suspensión polímera acuosa después de la polimerización y el peso molecular del polímero se mantuvieron constantes y se evitó por completo la post-polimerización. Cuando este tratamiento no se efectuó, el peso molecular fluctuó y la concentración del polímero incrementó con el paso del tiempo.
- 5.
- 10.

- El monómero sin reaccionar fue recuperado de esta suspensión polímera acuosa así tratada. El monómero no polimerizó durante la operación de recuperación y no hubo de interrumpirse la operación, en contraste con las condiciones que se producen cuando no se lleva a cabo este tratamiento.
- 15.

- El pH del polímero separado de la suspensión polímera acuosa a un valor de 5,0, era de 6,4. Este polímero fue disuelto de manera que tuviese una concentración del 10% en una solución acuosa de tiocianato sódico al 44%. La blancura de las fibras hiladas con esta solución era de 5,0.
- 20.

- Sin embargo, cuando se ajustó el pH de la suspensión polímera acuosa en 4,0 mediante adición de ácido nítrico a la suspensión polímera acuosa que quedaba después de recuperarse el monómero sin reaccionar, el pH del polímero separado de esta suspensión acuosa era de 6,0. Este polímero fue disuelto de manera que tuviese una concentración del -
- 25.
- 30.



10% en una solución acuosa de tiocianato sódico al 44%. La blancura de las fibras producidas con esta solución hilable resultó tan notablemente mejorada que era de 4,0.

5.

EJEMPLO 3

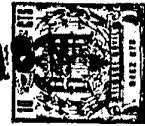
Se introdujeron continuamente en un recipiente de polimerización 26 partes de una mezcla de monómeros consistente en un 90% de acrilonitrilo y un 10% de metacrilato de metilo, 71 partes de agua, 0,06 parte de clorato sódico y 1,38 partes de sulfito sódico. La polimerización se efectuó ajustando el pH con ácido nítrico en un valor de 2,7. Luego se añadió una solución acuosa de sosa cáustica al 1% a la suspensión polímera acuosa, de manera que el pH pudiese ajustarse en 5,5.

Mediante este tratamiento, la concentración del polímero en la suspensión polímera acuosa y el peso molecular de aquél se mantuvieron constantes y se evitó por completo toda ulterior polimerización.

El monómero sin reaccionar fué recuperado de esta suspensión polímera acuosa. El monómero no se polimerizó más durante la operación de recuperación y no hubo de interrumpirse la operación.

El pH del polímero anteriormente tratado era de 6,4. Este polímero se disolvió de manera que tuviese una concentración del 10% en una solución acuosa de tiocianato sódico al 44%. La blancura de las fibras producidas con esta solución hilable fué de 5,9. Sin embargo, cuando se ajustó el pH

326929



5. en 1,5 añadiendo ácido sulfúrico a la suspensión polímera acuosa anteriormente tratada, el pH del polímero era de 4,4, el de la solución hilable era de 3,8 y la blancura de las fibras se mejoró tan notablemente que resultó ser de 22.

EJEMPLO 4

10. Se añadió una solución acuosa de potasa cáustica al 1% a una suspensión polímera acuosa polimerizada bajo las condiciones del ejemplo 3, de manera que el pH de la suspensión pudiera ajustarse en 6,0.

15. Mediante este tratamiento la concentración del polímero en la suspensión polímera acuosa después de la polimerización y el peso molecular del polímero se mantuvieron constantes y se evitó por completo una ulterior polimerización.

20. Luego se añadió ácido sulfúrico a esta suspensión polímera acuosa antes de que se recuperase de ella el monómero sin reaccionar, de manera que el pH de la suspensión se ajustase en 4,0. Cuando se recuperó el monómero sin reaccionar de esta suspensión polímera acuosa, no se produjo ningún problema.

25. Al no añadirse ácido sulfúrico, la blancura de las fibras obtenidas del polímero resultó ser de 6,0. Sin embargo, la blancura de las fibras obtenidas mediante ajuste del pH en 4,0 añadiendo ácido sulfúrico resultó tan notablemente mejorada que era de 4,0. La diferencia se apreció claramente incluso a simple vista.

30.

326929

- 13 -



N O T A

- 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:
- 5.
10. "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE MONOMEROS INCONVERTIDOS EN SUSPENSION ACUOSA"; caracterizándose por lo siguiente:

- 1ª.- Procedimiento para la recuperación de monómeros inconvertidos en suspensión acuosa, procedentes de la polimerización de material monómero que comprende acrilonitrilo, en presencia de un sistema catalizador de oxidación-reducción formado por un compuesto sulfoxilo reductor soluble en - agua, caracterizado porque se eleva el pH de dicha - suspensión, mediante un álcali, entre 4 y 6, a continuación se evapora de ella material monómero por arrastre con vapor de agua, y finalmente se reduce, - con un ácido inorgánico, el pH de la suspensión polímera residual a 4 aproximadamente y menos, antes - de la separación de dicho polímero de la misma que, se efectúa por filtración.
- 15.
- 20.
- 25.

- 2ª.- Procedimiento para la recuperación de monómeros inconvertidos en suspensión acuosa; tal y como queda sustancialmente descrito - en la presente Memoria.
- 30.

326929

- 14 -



1950

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

Madrid,

18 MAY. 1950

AMERICAN CYANAMID COMPANY,

J. GOMEZ ACOSTA Y MODESTO
p. Firmado: F. Hernández Rutz