



Int. Cl.: CO8F

PATENTE DE INVENCION

Ref. Case No. 24.558.

419616

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA POLIMERIZAR ACRILONITRILO.

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

La presente invención se relaciona con la polimerización de acrilonitrilo y recuperación de monómero no reaccionado a partir de esta polimerización, reduciendo también al mínimo la formación de subproductos indeseables.

Se conoce la polimerización de acrilonitrilo, ya sea sólo ó con uno ó mas monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con el mismo, en sistemas acuosos que emplean sistemas catalíticos redox solubles en agua que comprenden -
5 un catalizador oxidante y un activador bisulfito reductor. En un procedimiento de esta clase, es práctica común detener la reacción de polimerización antes de la polimerización completa de todos los monómeros y recuperar luego los monómeros no reaccionados a partir de la lechada que contiene agua, polí-
10 mero, monómero no reaccionado, residuos de catalizador, etc., para su reutilización. Comúnmente esta recuperación de monómero involucra la evaporación de los monómeros no reaccionados, ya sea directamente a partir de la lechada de polimerización ó bien a partir del filtrado después de separar el polí-
15 mero insoluble por filtración de la lechada.

De acuerdo con la presente invención, se mejora este procedimiento de polimerización y de recuperación del monómero, mediante la adición de aproximadamente 1 %, en base al peso del monómero no reaccionado, de sulfoxilato de sodio formal-
20 dehidado a la lechada de polimerización para detener de inmediato la reacción de polimerización mientras se reduce al mínimo la formación de productos indeseados de adición de acrilonitrilo-bisulfito solubles en agua.

Los polímeros de acrilonitrilo encuentran amplio uso
25 en la producción de fibras sintéticas. Se pueden producir estos polímeros polimerizando acrilonitrilo sólomente, ó en combinación con uno ó mas monómeros etilénicamente insaturados ó copolimerizables con el mismo, como los mencionados por ejemplo en las patentes norteamericanas N^o. 3.104.938 y 3.040.008,
30 y las diversas otras patentes mencionadas en las mismas. Es-



5 tos monómeros incluyen, aunque sin limitarse a los mismos, -
acetato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo,
vinilpiridinas, estireno, ácido estirensulfónico, cloruro de
10 vinilo, cloruro de vinilideno, ácido acrílico, acrilamida, -
metilvinilcetona, etc. Estos polímeros de acrilonitrilo con-
tienen normalmente una proporción importante (mas del 50 %)
de acrilonitrilo y de preferencia mas de 70 % de acrilonitri-
lo, mientras que el resto está constituido por dichos otros
comonómeros etilénicamente insaturados. La presente invención
15 es útil con referencia a la producción de estos polímeros de
acrilonitrilo.

 Se puede preparar polímeros de acrilonitrilo median-
te el uso de iniciadores de polimerización con radicales li-
bres, de diversos tipos. Los sistemas catalíticos redox que -
15 comprenden un catalizador oxidante y un activador reductor, -
se encuentran corrientemente en amplio uso comercial. Comer-
cialmente se prefieren especialmente los sistemas catalíticos
redox que utilizan un activador bisulfito reductor. De estos
activadores bisulfito son ilustrativos los materiales que pro-
20 ducen iones bisulfito cuando están disueltos en un medio oxi-
dante ácido acuoso, tales como sulfitos, bisulfitos, metabi-
sulfitos, hidrosulfitos y tiosulfitos de metales alcalinos, y
anhídrido sulfuroso. De los catalizadores oxidantes convencio-
nales, utilizados con estos activadores bisulfito reductores,
25 son ilustrativos los cloratos y persulfatos de metales alca-
linos. Estos sistemas catalíticos redox son solubles en agua
y se utilizan para polimerizar acrilonitrilo en un medio acuo-
so de polimerización el cual se mantiene a un bajo pH, por lo
general mediante la adición de ácido, comúnmente un ácido i-
30 norgánico fuerte tal como ácido nítrico ó ácido sulfúrico. Es



con referencia al uso de estos sistemas catalíticos redox conocidos, para polimerizar acrilonitrilo, con lo cual se relaciona la presente invención.

5 Cuando la reacción de polimerización ha avanzado hasta el punto de que la proporción deseada del monómero ha sido convertida a polímero, por lo general aproximadamente 60 a 90 % de conversión, se detiene la reacción por adición de un agente de detención rápida. Luego se trata la lechada, que contiene agua, polímero, monómero no reaccionado, residuos de -
10 catalizador, etc., para recuperar monómero no reaccionado para su reutilización y polímero para tratamientos adicionales que conducen a los productos finales. Comúnmente este tratamiento involucra la evaporación de monómeros no reaccionados, ya sea directamente a partir de la lechada de polímero ó a -
15 partir del filtrado después de filtración de la lechada para separar el polímero insoluble. Las razones por las cuales se detiene la reacción de polimerización mientras queda sin reaccionar una proporción sustancial de los monómeros, las características deseables buscadas en los agentes de detención rápida, y los agentes de detención rápida anteriormente propuestos, pueden encontrarse en la técnica anterior de la cual son representativas las patentes norteamericanas N^o 2.546.238 de Richards, 2.556.651 de Howland y otros; 3.084.143 de Hieserman y otros; 3.091.602 de Himes y otros; 3.153.024 de Thompson y otros; 3.192.189 de Nakajima; 3.308.109 de Sampson y -
20 otros; y 3.454.542 de Cheape y otros.

Según resulta generalmente el caso con los procedimientos químicos orgánicos complejos, los procedimientos de la técnica anterior descritos mas arriba, para polimerizar -
25 acrilonitrilo y recuperar monómero no reaccionado, producen
30

419616



-5-

subproductos indeseados debido a reacciones no buscadas, entre los numerosos reactivos que están concurrentemente presentes en el mismo sistema, La producción de estos subproductos es indeseable por muchas razones entre las cuales se encuentra el desperdicio de materias primas y la creación de sustancias perjudiciales a las cuales es necesario recuperar desde corrientes de tratamiento a un considerable gasto ó a los cuales hay que descartar como contaminantes en agua de desecho - con la concomitante contaminación de las vías de agua naturales. La presente invención se relaciona particularmente con la reducción al mínimo de la producción de subproductos normalmente producidos mediante este procedimiento.

Quando la reacción de polimerización ha alcanzado el nivel de conversión deseado, se detiene la reacción por adición de un agente de detención rápida. Mas a menudo, el agente de detención rápida sirve, entre otras cosas, para elevar el pH de la lechada de polimerización por encima de aproximadamente 5. Se ha observado que a estos elevados valores pH, - se forma un producto de adición de acrilonitrilo-bisulfito a partir de monómero de acrilonitrilo no reaccionado y activador bisulfito no consumido del sistema catalítico redox. Aunque a bajos valores pH se puede reducir al mínimo la formación del producto de adición de acrilonitrilo-bisulfito, resulta - difícil encontrar agentes de detención rápida que sean eficaces a estos bajos valores pH. Siempre que se destile la lechada de polimerización para separar los monómeros no reaccionados inmediatamente después de la detención rápida, Cheape y - otros, sugieren en la patente norteamericana N° 3.454.542 el uso de ácido oxálico como agente de detención rápida. Sin embargo, puede haber ocasiones en que resulte deseable utilizar

otro diferente agente de detención rápida. Agentes utiliza-
bles, capaces de producir la detención rápida de esta reac-
ción sin aumentar el pH por encima de 5 son difíciles de en-
contrar. De acuerdo con la presente invención, se produce la
5 detención rápida de la reacción de polimerización mediante -
el agregado de suficiente cantidad de sulfoxilato de sodio -
formaldehído a la lechada de polimerización de modo de inhi-
bir polimerización adicional, de preferencia aproximadamente
1 % en peso del monómero no reaccionado, aunque se puede uti-
lizar mayor cantidad. Este agente de detención rápida es efi-
caz a bajos valores pH (no cambia materialmente el pH de la -
lechada de polimerización) que inhibe la formación de produc-
to de adición de acrilonitrilo-bisulfito durante un período -
prolongado. Aunque no es crítico el método de agregar el sul-
foxilato de sodio formaldehído a la lechada de polimerización,
15 se le agrega de preferencia bajo la forma de una solución acu-
sa para asegurar un buen mezclado.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar formas -
preferidas de poner en práctica la presente invención. Todas
20 las proporciones son en peso, a menos que se indique lo con-
trario.

EJEMPLO COMPARATIVO A

Un reactor con camisa de agua, que tiene un volumen -
de 6,78 lt., está provisto de un agitador del tipo de hélice -
25 impulsado por un motor que gira a razón de 900 r. p. m. El -
reactor está provisto de un sistema de suministro de 4 alimen-
taciones y tiene en su parte superior un tubo de rebose. Para
la puesta en marcha de la polimerización continua, usando es-
te reactivo, se introduce agua en el mismo que contiene 25 g.
30 de metabisulfito de sodio ajustada a un pH de aproximadamente

419616



-7-

2,7 mediante ácido nítrico, y calentada a 55°C. Durante la -
polimerización continua, se dosifican continuamente 4 líqui-
dos de alimentación en el reactor, manteniéndose la tempera-
tura de reacción a 55°C, y la lechada de polimerización rebo-
sa continuamente a través del tubo de rebose.

Para servir como base de comparación, se lleva a ca-
bo una operación testigo sin el uso de sulfoxilato de sodio -
formaldehído, utilizando las siguientes 4 composiciones de a-
limentación y regimenes de alimentación:

Alimentación I - 90,6 % de acrilonitrilo y 9,4 % de
monómeros de metacrilato de metilo a razón de 2.411 cm³/hr.

Alimentación II - Solución acuosa de 10 % de activa-
dor reductor metabisulfito de sodio a razón de 591 cm³/hr.

Alimentación III - Solución acuosa de 0,9 % de cata-
lizador oxidante clorato de sodio a razón de 745 cm³/hr.

Alimentación IV - Agua desionizada a razón de 3.033
cm³/hr.

Durante el curso de la reacción de polimerización, el
pH permanece aproximadamente en 2,5 - 2,6. Después de haber-
se alcanzado las condiciones de equilibrio (después de varias
horas de operación), se toma muestras de la lechada de rebose
del reactor para su análisis. La lechada contiene aproximada-
mente 25,7 % de sólidos de polímero, la conversión de monóme-
ro a polímero es aproximadamente del 85,6 %, la composición -
del polímero es aproximadamente de 89,3 % de acrilonitrilo y
10,7 % de metacrilato de metilo, el polímero tiene una visco-
sidad intrínseca de 1,48 y tiene un peso molecular promedio -
de aproximadamente 114.000, y se comprueba que el polímero -
tiene aproximadamente 0,133 % de azufre.

30



EJEMPLO COMPARATIVO B

Después de haberse alcanzado las condiciones de equilibrio, se trata una muestra de la lechada de rebose del reactor de polimerización del Ejemplo Comparativo A (Que contiene
5 agua, acrilonitrilo, polímero, monómeros no reaccionados, residuos de catalizador, etc.), inmediatamente después de abandonar al reactor de polimerización, con suficiente cantidad de solución acuosa al 5 % de hidróxido de sodio de manera de elevar el pH hasta 6,0 - 6,5. Esto es representativo de una
10 técnica de detención rápida de la técnica anterior. Se deja reposar entonces la muestra durante 30 min., después de lo cual se separa por filtración el polímero sólido, se evapora el filtrado hasta sequedad, y se analiza el residuo mediante tecnología infrarroja con respecto a nitrilo. En base a este
15 análisis se calcula la cantidad de acrilonitrilo que se ha perdido como producto de adición de acrilonitrilo-bisulfito soluble en agua como aproximadamente 8,0 % en base al peso de polímero producido.

EJEMPLO COMPARATIVO C

Se repite el Ejemplo Comparativo B, con la excepción de que se agrega solamente la cantidad suficiente de solución acuosa al 5 % de hidróxido de sodio para elevar el pH hasta
20 4,5 - 5,0. Esto reduce levemente la pérdida de acrilonitrilo como producto de adición de acrilonitrilo-bisulfito soluble en agua hasta aproximadamente 6,0 % en base al peso de polímero producido.

EJEMPLO 1.

30 Se repite el Ejemplo Comparativo B con excepción de -

419616



-9-

que, en vez de usar hidróxido de sodio, se agrega una cantidad suficiente de solución acuosa al 5 % de sulfoxilato de sodio formaldehído para lograr el equivalente de una adición de 1 % en sulfoxilato de sodio formaldehído en base al peso de los monómeros no reaccionados en la lechada. El pH no se ve afectado y permanece en aproximadamente 2,5. Después de dejar reposar la muestra durante 30 min., filtrarla, evaporarla hasta la sequedad y ensayar el residuo de acuerdo en el Ejemplo Comparativo B, se calcula que la cantidad de acrilonitrilo, que se ha perdido como producto de adición de acrilonitrilobisulfito soluble en agua, es aproximadamente 0,6 a 0,8 % en base al peso de polímero producido. Por lo tanto, el uso de sulfoxilato de sodio formaldehído como agente de detención rápida, reduce la pérdida de monómero de acrilonitrilo, a menos de 1 décimo de la cantidad perdida en la operación representativa de la técnica anterior del Ejemplo Comparativo B.

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. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Norteamérica, con fecha 13 de octubre de 1972, bajo el número 297.551, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden Los Convenios Internacionales en vigor, 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 POLIMERIZAR ACRILONITRILLO; caracterizándose por -

410616



lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para polimerizar acrilonitrilo, - sólo ó con uno ó mas monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con el mismo, en un sistema acuoso que utiliza un sistema catalítico redox soluble en agua que comprende un catalizador oxidante y un activador bisulfito reductor, caracterizado porque se detiene rápidamente dicha reacción de polimerización mediante la adición, a dicho sistema acuoso, de - una cantidad suficiente de sulfoxilato de sodio formaldehído para detener una polimerización adicional.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de sulfoxilato de sodio formaldehído añadida es aproximadamente de 1 % en base al monómero no reaccionado en dicho sistema acuoso.

3ª.- Procedimiento para polimerizar acrilonitrilo, - tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 10 hojas, escritas a máquina - por una sola cara.

Madrid: 13 OCT 1973

AMERICAN CYANAMID COMPANY.

J. GOMEZ ACEBO Y NOBET
p. Firmado: J. Suarez Diaz

Jesús Suárez

M/G