



ESPAÑA

- 5 DIC. 1978

ES

(11)

(21)

(22)

NUMERO	464485
FECHA DE PRESENTACION	25 NOV. 1977

(10) A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
745.501	26-11-76	EE.UU. DE A.
792.421	29-4-77	EE.UU. DE A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

(54) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA POLIMERIZACION DE PIRROLIDONA.

(71) SOLICITANTE (S)
CHEVRON RESEARCH COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
525 Market Street, San Francisco, California, EE.UU. de A.

(72) INVENTOR (ES)
BYRON E. ANSHUS, KIYOSHI KATSUMOTO, IRA MARK SERKES.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

- Esta invención se relaciona con un procedimiento catalizado con álcali para la polimerización de 2-pirrolidona. Según otro aspecto, está invención se relaciona con dicho procedimiento catalizado con álcali en donde la mezcla del producto de reacción de poli-2-pirrolidona en forma particulada se trata con ácido para reducir el pH de la mezcla. Según otro aspecto más, está invención se relaciona con un proceso de polimerización de pirrolidona en donde el catalizador comprende una sal alcalina de pirrolidona preparada in situ por medio de la reacción de una solución acuosa de hidróxido con pirrolidona en exceso, y en donde la mezcla de productos resultantes se mantiene entonces a una temperatura elevada para reducir el contenido en dímero. Según otro aspecto está invención se relaciona con un procedimiento para la recuperación de 2-pirrolidona de una solución acuosa alcalina que contiene pirrolidona. Según otro aspecto adicional, está invención se relaciona con un procedimiento para la recuperación de 2-pirrolidona sin reaccionar del agua de lavado empleada para separar el catalizador alcalino del producto poli-2-pirrolidona final o intermedio.
20. La poli-2-pirrolidona (o Nylon-4), se produce mediante la polimerización catalizada con álcali de 2-pirrolidona y en general se obtiene mediante polimerización en masa discontinua. El monómero y el catalizador alcalino se cargan a un reactor y se mantienen a la temperatura de polimerización durante 20 o más horas para obtener un bloque duro de polímero. Pues
25. to que solamente se convierte en general de 30 a 70% del monómero a polímero, el producto ha de ser cortado, triturado y extraído con agua para recuperar el monómero sin reaccionar. El tamaño de partícula del polímero final depende del grado de molienda así como del porcentaje de conversión a polímero. La poli-
- 30.

- merización bajo agitación, tal como en un reactor agitado produce un producto que es un polvo o pasta o lechada alcalina de polipirrolidona particulada y polimerizado. Para conversiones superiores al 40% aproximadamente el producto es pulverulento. El producto se lava convenientemente con agua para proporcionar una polipirrolidona particulada sin molturación. Sin embargo, se presenta una cantidad considerable de degradación de polímero en el caso de que el producto alcalino se ponga en contacto con agua mientras se encuentra a la temperatura elevada del reactor de polimerización. Por otro lado, y si el producto alcalino se deja reposar antes de poner en contacto con agua, se convierte en un bloque duro de polímero que requiere un procesado extensivo, causando el bloqueo de la instalación. En consecuencia, la presente invención se relaciona con un nuevo método para eliminar sustancialmente estos problemas y que facilita los procedimientos de polimerización tanto discontinuos como continuos.
- 5.
- 10.
- 15.

- La polimerización catalizada se inicia mediante un "dímero" formado por condensación de dos moléculas de 2-pirrolidona o mediante otros iniciadores tal como N-acil-pirrolidona. El dímero se denomina sistemáticamente 1-(1-pirrolin-2-il)-2-pirrolidinona. Más convenientemente se denomina pirrolinil-pirrolidona o "dímero". El dímero está presente en la 2-pirrolidona disponible en el comercio en mayores o menores cantidades. Debido a que la cantidad de dímero en la alimentación de pirrolidona es insegura, esto puede provocar una polimerización indeseable o demasiado rápida, obteniéndose un producto de bajo peso molecular y de pobre calidad. Por consiguiente sería conveniente separar el dímero de la alimentación. Mediante destilación fraccionada se separa con gran dificultad o no se separa en absoluto. En consecuencia, la presente invención proporciona un nuevo método
- 20.
- 25.
- 30.

para eliminar sustancialmente dicho dímero y para evitar la polimerización incontrolada.

En la polimerización de 2-pirrolidona empleando un catalizador alcalino, la recuperación de la pirrolidona sin reaccionar se ha efectuado en la técnica anterior mediante diversos métodos, comenzando todos ellos por el lavado del polimerizado incompletamente reaccionado con agua o con un disolvente miscible en agua para extractar el catalizador alcalino y la pirrolidona sin reaccionar. La solución de lavado acuosa, alcalina, que contiene pirrolidona se puede destilar directamente pero se ha encontrado que se obtiene un residuo de tipo gel que limita la capacidad de recuperación de 2-pirrolidona y, adicionalmente, el álcali tiende a hidrolizar la 2-pirrolidona. Alternativamente, la solución acuosa alcalina de 2-pirrolidona se puede separar en dos fases, una de las cuales es más rica en 2-pirrolidona, mediante la adición de ciertas sales inorgánicas; sin embargo, esto no resuelve el problema de la recuperación completa de 2-pirrolidona. Por otra parte, el método de separación de fases resulta ser particularmente aplicable a soluciones alcalinas que contienen potasio pero impracticable para las soluciones que contienen sodio. La presente invención proporciona también un procedimiento mejorado para recuperar pirrolidona de dichas soluciones.

En la Patente U.S.A. No. 3.184.476, la pirrolinil-pirrolidona se separa de 2-pirrolidona por calentamiento con agua durante varias horas a una temperatura superior a 80°C. Se ha encontrado que una ligera acidificación de la 2-pirrolidona acelera la hidrólisis del dímero. Por otro lado, se dice que se presenta la hidrólisis alcalina del anillo 2-pirrolidona sensible incluso bajo condiciones suaves de calentamiento prolongado de 2-pirrolidona acuosa alcalina (vease Patentes U.S.A. Nos. 3.778.402

y 3.681.293). La Patente U.S.A. 3.213.066 describe la producción de polipirrolidona granulada por polimerización en un reactor de molino de bolas. En el proceso de polimerización continua de la Patente U.S.A. 3.681.293, el polimerizado se extruye y se granula antes del secado y lavado.

5.

En resumen, el procedimiento de la invención comprende polimerizar 2-pirrolidona en presencia de un catalizador alcalino y tratar la mezcla de producto de reacción de poli-2-pirrolidona con ácido para reducir su pH a 5-8 aproximadamente.

10.

En resumen, otra modalidad del procedimiento comprende lavar la mezcla de producto así tratada con agua y recuperar la solución de lavado con agua que contiene pirrolidona-catalizador alcalino y tratar la solución de lavado recuperada con ácido para facilitar la recuperación de pirrolidona de la misma.

15.

Según otra modalidad, la invención se relaciona con un proceso continuo de polimerización en donde la 2-pirrolidona en exceso se pone en contacto inicialmente con una solución acuosa de hidróxido, para formar una mezcla acuosa alcalina la cual se mantiene entonces a una temperatura elevada, durante el periodo de tiempo necesario para reducir el contenido en dímero de la mezcla hasta un valor dentro de los límites deseados para lograr una velocidad de polimerización óptima y un peso molecular óptimo, mediante hidrólisis del dímero. La mezcla alcalina se deshidrata para reducir su contenido en agua a menos de

20.

25.

1.000 ppm aproximadamente y se pone en contacto con un activador, preferiblemente dióxido de carbono para producir el polimerizado, una mezcla alcalina activadora. El polimerizado se mantiene a una temperatura de unos 20-90°C bajo agitación en una zona de polimerización que comprende uno o más reactores de polimerización,

30.

para producir un producto que es un polvo, pasta o lechada de poli-

2-pirrolidona particulada en el polimerizado.

- En resumen, el proceso de la invención para recuperar 2-pirrolidona de soluciones acuosas alcalinas, comprende las etapas de añadir un ácido a dicha solución en cantidad suficiente para proporcionar una solución sustancialmente neutralizada o acidificada de un pH de 7 o menos; separar por evaporación una cantidad principal del agua de la solución tratada con ácido, para proporcionar una mezcla de sal/2-pirrolidona; y recuperar 2-pirrolidona de dicha mezcla por vaporización bajo presión reducida. Alternativamente, la 2-pirrolidona se puede recuperar separando en primer lugar cualquier sólido del líquido y recuperando entonces la 2-pirrolidona del líquido.

- En su aspecto más amplio, el proceso de la invención para evitar la degradación del polímero catalizada con bases y la aglomeración del polímero, es aplicable ampliamente a prácticamente cualquier proceso catalizado con álcali para la polimerización de pirrolidona. De este modo, la polimerización se puede efectuar convenientemente por polimerización de una mezcla de pirrolidona monómera, lactamato alcalino (catalizador) y aditivos y aceleradores opcionales, en un disolvente orgánico adecuado. Normalmente y con preferencia, se emplea un exceso de pirrolidona como disolvente; sin embargo, pueden utilizarse igualmente otros disolventes orgánicos inertes, tal como, por ejemplo, hidrocarburos parafínicos, tal como hexano, heptano y similares. Por otra parte, y como se conoce ya, la polimerización se efectúa preferiblemente bajo condiciones anhidras o prácticamente anhidras; es decir, la mezcla de reacción debe contener menos de 0,2% aproximadamente de agua basado en el peso de pirrolidona y disolvente, con preferencia menos 0,05% aproximadamente. La relación óptima de catalizador a pirrolidona y las temperaturas

- Óptimas de polimerización variarán con el sistema catalítico particular empleado; sin embargo, se utilizan normalmente temperaturas de polimerización de 15 a 100°C aproximadamente, con preferencia 25 a 70°C y tiempos de polimerización de 4 a 100 horas
5. aproximadamente, con preferencia de 6 a 72 horas aproximadamente. En general, se obtienen los mejores resultados empleando temperaturas de polimerización de 40 a 80°C aproximadamente y tiempos de polimerización de 6 a 48 horas aproximadamente. Según un sistema catalítico de pirrolidonato de metal alcalino típico, utilizando
10. pirrolidona como disolvente, se utiliza un contenido en catalizador de 0,5 a 30 moles por ciento aproximadamente con preferencia de 1 a 20 moles por ciento aproximadamente basado en la pirrolidona total. El término "pirrolidona total" se refiere a la totalidad de la pirrolidona cargada al sistema, incluyéndola
15. presente en el catalizador así como disolvente y reactante.
- De acuerdo con la práctica de la presente invención, la mezcla de producto de reacción polimérico (por ejemplo, una lechada, pasta viscosa o polvo de poli-2-pirrolidona, catalizador alcalino y disolvente) se trata con ácido suficiente
20. para formar una mezcla que tiene un pH de 5 a 8 aproximadamente. Normalmente, el tratamiento con ácido se efectúa a temperaturas de 20 a 70°C aproximadamente y con preferencia de unos 30 a 60°C. Al objeto de que sea eficaz para evitar la aglomeración de polímero, el tratamiento con ácido debe efectuarse naturalmente antes
25. de endurecer el polímero. Preferiblemente, la mezcla de producto de reacción se descarga en otro recipiente para el tratamiento con ácido, con el fin de facilitar el empleo continuo del reactor. La aglomeración del polímero es particularmente indeseable, puesto que la masa polimérica endurecida solamente puede separarse
30. del reactor o recipiente de descarga con dificultades extremas y,

si el endurecimiento se presenta en la instalación transportadora del producto de reacción (normalmente tornillos o husillos transportadores), esto se traduce en la avería de la instalación citada.

5. El ácido particular usado no es crítico, en tanto en cuanto no cause unos problemas de contaminación indebidos o problemas de degradación de polímeros desusuales en el tratamiento. Se pueden emplear ácidos tanto inorgánicos como orgánicos. Ácidos orgánicos adecuados que pueden ser utilizados incluyen, por ejemplo, ácidos orgánicos fuertes, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido fórmico, ácido p-toluenosulfónico y similares y mezclas de los anteriores. Preferiblemente se emplean ácidos minerales fuertes, tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y similares o mezclas de los anteriores. Convenientemente, se emplea una solución acuosa del ácido. Igualmente se puede añadir agua con la adición del ácido o inmediatamente antes de dicha adición, para facilitar la dispersión del ácido, o en cualquier momento después de la polimerización, para facilitar la manipulación del material y transporte de la mezcla de reacción producto.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Como anteriormente se ha establecido, la cantidad de ácido empleada deberá ajustarse para reducir el pH del producto de reacción, de modo que la lechada resultante tenga un pH del orden de 5 a 8 aproximadamente. Esto es importante, pues to que los valores pH más bajos pueden causar una degradación ácida del polímero y los valores pH más altos son ineficaces para evitar la degradación con bases. El tratamiento con ácido evita también la degradación del polímero catalizada con bases (hidrólisis) y, en consecuencia, permite el lavado con agua a mayores temperatura, del orden de 60-80°C hasta 70-80°C aproximadamente.

Debido a que el tratamiento con ácido evita la aglomeración del polímero, es especialmente aplicable a procesos continuos de polimerización. Cuando se emplea un sistema continuo, se prefiere especialmente transferir la mezcla de reacción

5. producto desde el reactor o zona de polimerización a otro recipiente o zona, preferiblemente mantenida a la misma temperatura aproximadamente que la zona de polimerización, y poner en contacto la mezcla de reacción producto con el ácido en este recipiente o zona, como una operación o etapa separada de la secuencia
10. continua del procedimiento. La mezcla resultante de esta etapa se transfiere entonces convenientemente a un lavador en contracorriente (agua) para separar el disolvente, sales y otras impurezas solubles.

- En un proceso continuo preferido de la presente
15. invención, para la polimerización de 2-pirrolidona, y específicamente en la producción continua de catalizadores para esta polimerización, se mezcla un hidróxido acuoso, tal como hidróxido potásico acuoso al 40% en peso, con un exceso de pirrolidona destilada, para formar una mezcla alcalina que se somete a una rápida
20. deshidratación. La rápida deshidratación se puede efectuar, por ejemplo, por evaporación instantánea, tal como en un evaporador de película delgada. El producto deshidratado es una solución prácticamente anhidra de una sal pirrolidonato, tal como 2-pirrolidonato potásico, en 2-pirrolidona. La sal 2-pirrolidonato es
25. un catalizador de polimerización. Esta solución se envía entonces a un carbonatador o al recipiente de polimerización en donde se añade dióxido de carbono a la solución para formar una mezcla alcalina carbonatada la cual se mantiene entonces bajo condiciones de polimerización. La deshidratación rápida de la mezcla
30. alcalina se favorece para evitar la hidrólisis catalizada con ba

- se de 2-pirrolidona a ácido 4-aminobutírico, que interfiere con la carbonatación y reduce con ello la cantidad de catalizador carbonatado disponible. Si se efectúa sustancialmente la carbonatación, entonces se reduce grandemente el rendimiento en poli-
5. 2-pirrolidona de alto peso molecular. Sin embargo, se ha descubierto igualmente que el dímero se destruye (hidroliza) por calentamiento en presencia de base y que se destruye menos cantidad de dímero por dicha deshidratación rápida que por la deshidratación prolongada. Por consiguiente, es necesario equilibrar
10. la necesidad de hidrolizar pirrolinil-pirrolidona (dímero) contra el peligro de hidrolizar el anillo 2-pirrolidona sensible.

- El dímero es un problema debido a que para conseguir la elevada conversión de 2-pirrolidona a polímero de alto peso molecular, es muy conveniente mantener un control estrecho
15. de la naturaleza y cantidad de iniciadores de polimerización y catalizadores de polimerización presentes en el polimerizado. A causa de que cada molécula de iniciador es teóricamente capaz de dar lugar a una molécula de polímero, se puede establecer la hipótesis de que una sobreabundancia de moléculas iniciadoras
20. produce una elevada conversión de monómero a polímero de bajo peso molecular en un corto período de tiempo. Esto es evidenciado en un proceso continuo de polimerización mediante el taponamiento o acumulación en línea de polipirrolidona sólida de bajo peso molecular. Por ejemplo, la presencia de 0,6% en peso de pi-
25. rrolinil-pirrolidona en la alimentación monómera resulta producir un excesivo taponamiento en línea por polimerización. Este problema no se encuentra cuando el catalizador se prepara por deshidratación discontinua de la solución de pirrolidona-KOH, debido a que el mayor tiempo de deshidratación requerido en la
30. polimerización discontinua destruye al iniciador de polimeriza-

- ción de pirrolinil-pirrolidona. El proceso continuo, con su tiempo de contacto corto entre la adición de hidróxido acuoso y la carga del polimerizado al reactor, resulta presentar el riesgo inesperado de una polimerización secundaria a causa de que la
5. cantidad de dímero no se reduce suficientemente. Por otro lado, la selección óptima de la cantidad de un iniciador elegido, produce una elevada conversión de monómero a polímero de alto peso molecular en un periodo de tiempo razonable. Se ha encontrado que dicha polimerización continua iniciada puede ser conseguida mediante optimación de la cantidad de pirrolinil-pirrolidona en
10. el polimerizado, sometiendo continuamente la mezcla alcalina de hidróxido acuoso y 2-pirrolidona a un breve tratamiento térmico, es decir una etapa que consiga la hidrólisis del dímero, tal y como se describirá adicionalmente a continuación. Normalmente,
15. y en la operación preferida de este proceso, la 2-pirrolidona comercial inicial se purifica para la polimerización mediante destilación fraccionada. Se recoge la fracción media, pero todavía puede contener una cantidad tan grande como de varios porcentajes de pirrolinil-pirrolidona, normalmente 1% en peso aproximadamente de pirrolinil-pirrolidona. Está cantidad de dímero
20. es muy difícil de separar y muy perjudicial para el proceso continuo de polimerización. En consecuencia, y según un proceso típico de esta modalidad, la fracción media de 2-pirrolidona se utiliza para la producción de catalizador in situ mediante contacto de la misma con una solución acuosa de hidróxido. La solución acuosa de hidróxido puede ser una solución de un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalino terreo o un hidróxido de amonio cuaternario. Preferiblemente, es un hidróxi-
25. do de metal alcalino, tal como hidróxido sódico acuoso o preferiblemente hidróxido potásico acuoso, con una concentración de
- 30.

10 a 60% en peso de hidróxido. Igualmente, se prefiere una solución acuosa de hidróxido sódico de 10-25% en peso aproximadamente de hidróxido sódico, pero hasta el presente los resultados más satisfactorios han sido obtenidos con soluciones acuosas de hidróxido potásico de 20-60% en peso, normalmente 35-45% en peso de hidróxido potásico. (Veáse Patente U.S.A. 3.778.402). El hidróxido acuoso se pone en contacto continuamente con la 2-pirrolidona destilada en cantidades relativas, de modo que este presente un exceso de 2-pirrolidona. El hidróxido y la 2-pirrolidona se alimentan normalmente en una proporción tal que el hidróxido constituya de 0,5 a 30 moles por ciento preferiblemente 5 a 20 moles por ciento aproximadamente, y más preferiblemente 10 moles por ciento aproximadamente de la mezcla, basado en la 2-pirrolidona total. Es decir, después de la deshidratación, la cantidad de catalizador, es decir la cantidad de sales de 2-pirrolidonato constituye de 0,5 a 30 moles por ciento, preferiblemente 5 a 20 moles por ciento y más preferiblemente unos 10 moles por ciento de la mezcla deshidratada, basado en la 2-pirrolidona total. La 2-pirrolidona total incluye tanto 2-pirrolidona como 2-pirrolidonato.

Con el fin de reducir el contenido en dímero de la mezcla alcalina dentro de los límites deseados, mediante hidrólisis del dímero, la mezcla alcalina del hidróxido acuoso y 2-pirrolidona se mantiene a una temperatura de unos 25-60°C, preferiblemente 30-50°C, durante un periodo de 3-60 minutos aproximadamente, preferiblemente 10-20 minutos aproximadamente a una temperatura que oscila entre la subatmósferica hasta la superatmósferica, preferiblemente a presión atmosférica. El tiempo de hidrólisis elegido puede variar inversamente a la temperatura de hidrólisis elegida y viceversa, para conseguir la hidrólisis del

- se mantiene dicha mezcla alcalina deshidratada a una temperatura de unos 60-95°C, preferiblemente 70-90°C. Se absorbe suficiente dióxido de carbono por la mezcla alcalina mediante la provisión de un área de contacto y un tiempo de contacto tales que el dióxido de carbono se añade en un grado de 10-50 moles por ciento aproximadamente basado en el hidróxido, por lo que a 10 moles por ciento de hidróxido, el dióxido de carbono se añade en el grado de 1 a 5 moles por ciento aproximadamente, basado en la 2-pirrolidona total. Preferiblemente, el dióxido de carbono constituye de 1 a 5 moles por ciento aproximadamente, más preferiblemente unos 3 moles por ciento de la mezcla alcalina, basado en la 2-pirrolidona total. La mezcla alcalina carbonatada se envía a la zona de polimerización en donde se mezcla preferiblemente con más monómero purificado y más promotores de polimerización tales como compuestos N-acílicos, haluro de tetrametilamonio, dióxido de azufre, anhídrido de ácido acético, dímero, etc.

- El dímero, presente en el monómero purificado en cantidades conocidas, se añade convenientemente al polimerizado en cantidades controladas para iniciar la polimerización.
- Con preferencia, al polimerizado se añade aproximadamente 0,08 a 0,15% en peso de dímero, basado en la 2-pirrolidona total, incluyendo el monómero añadido, por medio de la adición de monómero purificado.

- La zona de polimerización consiste en uno o más reactores, usados preferiblemente en serie, en donde la temperatura se mantiene en 20-90°C, preferiblemente 40-60°C aproximadamente y más preferiblemente unos 45-55°C, y en donde el polimerizado se somete a agitación continua, tal como la proporcionada mediante un mecanismo reactor agitado. En la operación continua, el número de kilogramos de polimerizado en el reactor, dividido

por la velocidad de alimentación de polimerizado en kg/hora (que es sustancialmente idéntica a la velocidad de salida de producto en operación continua) es igual al tiempo de residencia en el reactor de polimerización. El tiempo de residencia, es decir el volumen de reactor y la velocidad de alimentación, se eligen para proporcionar un polímero producto del peso molecular deseado y para proporcionar el grado deseado de conversión de monómero a polímero. En general, los tiempos de residencia son de 4-36 horas, preferiblemente 6-24 horas en función de la temperatura, producto deseado y cantidades de iniciador y catalizador empleadas para conseguir dicho producto.

El polímero sale de la zona de polimerización y se somete a lavado, secado, granulación, etc, tal y como pueda ser necesario para su empleo final. Bajo estas condiciones de polimerización continua, el reactor agitado retiene un producto que es un polvo, pasta o lechada consistente en poli-2-pirrolidona particulada en el polimerizado, es decir en la mezcla alcalina carbonatada continuamente proporcionada. Con preferencia, el reactor retiene un polvo que puede ser extraído a continuación de la zona de polimerización mediante dispositivo de tipo tornillo o mediante una descarga por cabeza continua a una velocidad constante. El producto se recoge continuamente como una descarga rebose del reactor y se trata entonces con ácido como anteriormente se ha descrito, manteniendo preferiblemente el producto a la temperatura de la zona de polimerización aproximadamente, o antes de que pueda ocurrir el enfriamiento sustancial del producto a una masa dura.

Los procesos de polimerización o tratamientos de la presente invención son aplicables en general a la producción de polímeros de pirrolidona C-alquil-sustituido, tal como 4-metil-

- 2-pirrolidona, y a la producción de copolímeros de 2-pirrolidona tales como copolímeros de pirrolidona/caprolactama, así como a la producción de poli-2-pirrolidona. De este modo, en general, los procesos encontrarán utilización en la polimerización de 2-pirrolidona, 2-pirrolidona sustituida y de cualquier monómero capaz de copolimerizar con 2-pirrolidona bajo las condiciones establecidas de catálisis de polimerización alcalina. La preparación de polímeros de 2-pirrolidona empleando el proceso de esta invención se puede efectuar con varias cantidades de monómero, catalizador, líquidos no disolventes inertes, como en una polimerización en dispersión, iniciadores, activadores, y otros aditivos (estando la cantidad de cada uno de ellos adecuadamente coordinada para producir la polimerización más eficaz). Dichos iniciadores de polimerización y auxiliares catalíticos incluyen N-acil-lactamas tales como N-acetil-pirrolidona o compuestos equivalentes tal como anhídrido acético. Se pueden usar otros activadores sustituyendo, parcialmente o adicionalmente al dióxido de carbono. Por ejemplo, se puede utilizar dióxido de azufre como sustituto parcial del dióxido de carbono, o bien en lugar del mismo, pudiéndose utilizar en el polimerizado haluros de tetraalquil-amonio, tal como cloruro de tetrametil-amonio.

- El diagrama adjunto ilustra una modalidad detallada no limitativa del proceso continuo de la presente invención. Con referencia al dibujo, la 2-pirrolidona se introduce a través de la línea 1 y se junta con solución acuosa de hidróxido potásico admitida a través de la línea 2. Después del mezclado de la 2-pirrolidona con el hidróxido potásico acuoso, tal como en un mezclador en la línea 3, la mezcla alcalina entra en V_1 , un recipiente calentado, en donde la mezcla alcalina acuosa se mantiene a 25-60°C durante un tiempo de residencia medio de unos

- 5-60 minutos. La mezcla alcalina acuosa pasa a continuación por la línea 4 a V_2 , la zona de deshidratación, en donde un evaporador de película continua separa agua por la línea 5 y pasa la mezcla alcalina deshidratada por la línea 6 hasta el carbonatador V_3 en donde se añade dióxido de carbono a través de la línea 10. (Preferiblemente, la mezcla alcalina deshidratada pasa directamente desde V_2 a la zona de polimerización V_4 en donde se mantiene sobre el polimerizado una presión constante de dióxido de carbono). La mezcla alcalina carbonatada se mantiene a unos 70-90°C mientras pasa por la línea 9 desde V_3 a la zona de polimerización V_4 en donde se mantiene a la temperatura de polimerización en un reactor continuamente agitado, durante un tiempo de residencia medio de unas 4-36 horas. El producto, que tiene la consistencia de un polvo, pasta o lechada, se separa de V_4 bien mediante un tornillo o bien mediante rebose y se alimenta entonces al neutralizador V_5 por la línea 8. Al neutralizador se añade simultáneamente por la línea 7, ácido sulfúrico concentrado. La lechada acuosa neutralizada formada en V_5 , se alimenta por la línea 11 a un lavador en contracorriente V_6 simultáneamente con agua procedente de la línea 15. El agua de lavado usada de V_6 conteniendo 2-pirrolidona sin polimerizar así como sulfato potásico, se envía por la línea 13 a la zona de recuperación de monómero V_8 , pero una fracción del agua de lavado empleada pasa por la línea 12 al neutralizador V_5 en donde se mezcla con el ácido simultáneamente proporcionado y con producto para formar la lechada acuosa. La 2-pirrolidona recuperada sale de la zona de recuperación de monómero V_8 por la línea 14, mientras que el agua se separa por la línea 19. El monómero recuperado se puede reciclar a través de la línea 1 o recogerse para su purificación adicional. El polímero lavado sale por la línea 16 hasta el secador V_7 del cual sale

- agua por la línea 17, obteniéndose poli-pirrolidona seca por la línea 18. El polímero, así secado, se puede obtener con cierta humedad residual. El contenido en humedad de esta etapa depende de otras condiciones y necesidades del procesado, pero con preferencia debe ser inferior a 40-25% del peso aproximadamente de agua, más preferiblemente inferior a 25% en peso de agua. Cuando el procesado adicional incluye la granulación por extrusión en fundido, en dicha etapa, el contenido en agua debe reducirse a un valor por debajo de 0,1% en peso de agua aproximadamente.
- 5.
10. En el proceso de recuperación de pirrolidona de la presente invención, la 2-pirrolidona se recupera de las soluciones acuosas alcalinas diluidas, que contienen 2-pirrolidona, tales como las obtenidas por los lavados acuosos empleados para separar las sales, pirrolidona y otras impurezas solubles
15. de un polimerizado de polipirrolidona incompletamente reaccionado o mezcla de producto de reacción polimérico. Normalmente, dichas soluciones contienen aproximadamente 10-50% en peso de 2-pirrolidona y en general tienen un pH de 12-13 aproximadamente. De acuerdo con la presente invención, se recupera 2-pirrolidona re-
20. lativamente pura neutralizando sustancialmente la solución alcalina con un ácido, tal como ácido sulfúrico, a un pH de 7 o menor y con preferencia a un pH de 3 a 5 aproximadamente, es decir una solución neutra o preferiblemente ácida. Incluso en el caso en
25. donde la mezcla de producto de reacción polimérico ha sido tratado con ácido, como anteriormente se ha descrito, y por tanto en aquellos casos en donde la solución de lavado puede tener un pH tan bajo como 5, es deseable añadir ácido para asegurar que el pH de la solución de lavado es de 7 o inferior, con preferencia de 3 a 5 aproximadamente. El ácido particular no es crítico en
30. tanto en cuanto proporcione una sal con el catalizador alcalino

que no presente problemas de purificación desusuales. Se obtienen buenos resultados empleando ácidos minerales fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico y similares, o mezclas de los anteriores, y específicamente ácido sulfúrico.

5. Ácidos orgánicos adecuados que pueden ser empleados incluyen, por ejemplo, ácidos orgánicos fuertes, tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido fórmico, ácido p-toluenosulfónico y similares o mezclas de los mismos.

10. La solución neutralizada o acidificada se somete entonces a una primera evaporación rápida, del orden de unos minutos hasta como máximo unas cuantas horas a presión atmosférica, preferiblemente bajo presión reducida, con preferencia a unos 25-100 mm de mercurio (torr). La primera evaporación separa una cantidad principal, con preferencia un 90% en peso o más aproximadamente, del agua presente de la solución neutralizada, y
15. más preferiblemente un 98-99%. Esta primera evaporación se efectúa preferiblemente a temperaturas de unos 50 a 100°C pero en general se efectúa a temperaturas inferiores a unos 120°C. Preferiblemente, se emplea un evaporador de circulación forzada.

20. La evaporación de esta gran cantidad de agua precipita normalmente una cantidad sustancial de sólidos, por ejemplo sales tales como sulfato potásico, que son relativamente insolubles en 2-pirrolidona. Cuando las sales son solubles en pirrolidona, las mismas se separan en la segunda etapa de evaporación. De este modo, el producto de la primera etapa de evaporación es normalmente una lechada de sales en 2-pirrolidona y agua. Adicionalmente, y salvo que la evaporación se efectúe sustancialmente bajo estas condiciones, se produce una cantidad apreciable, es decir del 5% o más, de un residuo orgánico insoluble en benceno que evita de forma eficaz la recuperación comple
- 25.
- 30.

ta de 2-pirrolidona de la lechada en las últimas etapas del proceso. La presencia de lechada insatisfactoria se evidencia por una consistencia "pastosa". Se cree que el residuo comprende un oligómero o derivado de 2-pirrolidona, tal como ácido gamma-aminobutírico.

5. La lechada entera, o el filtrado de la lechada, se somete entonces directamente a una segunda evaporación a presión reducida, es decir preferiblemente a unos 3-5 torr aproximadamente, con preferencia a una presión inferior a unos 10 torr.
10. La temperatura de la lechada durante el proceso evaporativo no es crítica, pero con preferencia es de unos 100-150°C y más preferiblemente de unos 110°C. La vaporización se efectúa hasta que el residuo sólido está sustancialmente seco. La segunda evaporación se efectúa preferiblemente en un secador de película delgada que tiene al menos unos 0,28 $\frac{2}{m}$ de superficie evaporativa por
15. 45 kg/hora de producto de cabeza. Alternativamente, si se desea, los sólidos pueden ser separados de la lechada antes de la segunda evaporación, por ejemplo mediante centrifugado o filtración.

- Este proceso se traduce en la recuperación
20. de más de 95% de la 2-pirrolidona presente originalmente en el agua de lavado acuosa, alcalina, diluida, perdiéndose menos de 1-2% aproximadamente como un residuo insoluble en benceno con respecto al residuo sólido de sal. La 2-pirrolidona recuperada es de una pureza tan elevada que se puede polimerizar directamente o preferiblemente mezclar con 2-pirrolidona nueva para la purificación preliminar normal, antes de la producción de los catalizadores y de la polimerización. Esta purificación se efectúa
25. normalmente por destilación.

- Este proceso tiene la ventaja adicional de
30. que, según se ha encontrado, destruye ciertas impurezas perjudi-

- ciales que se presentan en la 2-pirrolidona, especialmente y principalmente butanodiol. El butanodiol es el principal inhibidor de polimerización encontrado en la 2-pirrolidona obtenida por ciertos procesos. No se consume en la reacción de polimerización,
5. de modo que el reciclado continuo de 2-pirrolidona sin reaccionar conduciría a la acumulación de butanodiol hasta un nivel inaceptable y al eventual envenenamiento de la polimerización. Por consiguiente, utilizando soluciones ácidas de pH 3 a 5 del presente proceso, se puede efectuar el reciclado repetido de la 2-pirrolidona en exceso recuperada, obtenida de polimerizaciones incompletas, con solamente una acumulación muy limitada de butanodiol, del orden de 0,02 moles por ciento aproximadamente, basado en la 2-pirrolidona total, en cada etapa de la polimerización repetida. La acidificación de las soluciones acuosas alcalinas tiende a destruir al butanodiol. Otras impurezas que se presentan en la 2-pirrolidona pueden ser manipuladas dentro del alcance de esta invención, si es necesario, sangrando una corriente lateral al 2-5% de la 2-pirrolidona reciclada, para desecharla o bien para purificarla. Este proceso es aplicable también en general a la purificación de 2-pirrolidona en bruto o semi-bruto que ha sido sometida a un tratamiento con álcali. El presente método tiene la ventaja adicional de ser aplicable a soluciones acuosas de 2-pirrolidona sódica, potásica, amónica y de otros álcalis. Evita la hidrólisis de 2-pirrolidona por el álcali y la formación de gel durante la destilación de la solución alcalina.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

El proceso de recuperación de pirrolidona de la presente invención puede comprender etapas y tratamientos adicionales, según sea necesario, en particular para el tratamiento de pirrolidona en bruto. Por ejemplo, la 2-pirrolidona vaporizada de la lechada se puede someter a condensación en un condensador.

30.

dor parcial, para conseguir una etapa extra de separación. Igualmente, la 2-pirrolidona se puede purificar por recristalización en soluciones acuosas.

5. En los procesos y tratamientos de polimerización y recuperación de pirrolidona anteriormente descritos, en los cuales se han ofrecido condiciones típicas o preferidas (por ejemplo, temperaturas, reacciones molares, tiempo de reacción etc), se podrá apreciar que pueden emplearse también otras condiciones diferentes a las indicadas anteriormente y por debajo
10. de las citadas gamas, si bien esto se traduce en general en unos pobres resultados o rendimientos económicos.

- Una mejor comprensión de la invención se puede deducir de los siguientes ejemplos no limitativos, en donde el ejemplo 1 consiste en un ejemplo calculado que ilustra un proceso continuo de polimerización según la presente invención; el
15. ejemplo 2 es un ejemplo calculado que ilustra un proceso discontinuo empleando el tratamiento con ácido del producto de reacción polimérico de la presente invención y el ejemplo 3 es un proceso discontinuo real que ilustra la ventaja de calentar el catali
20. zador alcalino preparado inicialmente in situ, para reducir el dímero de pirrolidona. El ejemplo 4 ilustra el proceso de recuperación de pirrolidona de la presente invención y las ventajas respecto a los correspondientes procesos de la técnica anterior, ilustrados por los ejemplos 5 y 6, y el factor crítico de la gama
25. pH, ilustrado comparativamente con el ejemplo 7. Los ejemplos 8 y 9 son ejemplos calculados que ilustran la recuperación de pi
- rrrolidona de las aguas de lavado de los ejemplos 1 y 2, respectivamente de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLO 1

30. Se cargan 900 kg/hora de 2-pirrolidona recién

temente destilada a través de un mezclador en línea, simultanea-
mente con 148,5 kg/hora de una solución acuosa al 40% de hidróxi-
do potásico. La mezcla alcalina se transfiere luego, a 1.048,5
kg/hora, hasta un recipiente mantenido a 40°C. Después de un tien-
5. po de residencia medio de 15 minutos, la mezcla alcalina tratada
termicamente se pasa a una zona de destilación que comprende un
evaporador de película continuo mantenido a 80°C y 3 mm de pre-
sión y en donde se vaporizan 180 kg/hora de agua, separándose de
la mezcla alcalina. La mezcla alcalina deshidratada a 80°C se
10. pasa a continuación, a una velocidad de 940,5 kg/hora, a un reci-
piente de carbonatación en donde reacciona con 14 kg/hora de
dióxido de carbono. La mezcla alcalina carbonatada resultante se
mantiene a 80°C mientras pasa desde el recipiente de carbonata-
ción hasta el reactor de polimerización. El reactor de polimeri-
15. zación es un recipiente cónico agitado en el cual se mezclan con-
tinuamente, a 50°C, unos 7.200 kg de polimerizado. El recipiente
de polimerización contiene una pasta pesada de polipirrolidona par-
ticulada y polimerizado líquido que se separa por medio de un
tornillo y, con practicamente sin enfriamiento, se carga al reci-
20. piente de neutralización a 954,5 kg/hora después de un tiempo de
polimerización medio de 6-8 horas. El neutralizador se proporcio-
na simultaneamente con 54 kg/hora de ácido sulfúrico concentrado
y 454 kg/hora de una solución de agua-pirrolidona-sulfato potási-
co procedente del lavador en contracorriente. La lechada resultan-
25. te se agita de la temperatura de 50°C durante un tiempo medio de
10 minutos. El rebose del neutralizador pasa a continuación, a
una velocidad de 1.458,5 kg/hora, al interior de un lavador de
agua en donde se pone contacto en contracorriente con 2.250 kg/ho-
30. ra de agua a 50°C. El agua de lavado empleada, conteniendo 450
kg/hora de pirrolidona, se envía a la instalación auxiliar de re-

5. recuperación de monómero. El polímero lavado, 675 kg/hora, se seca por calentamiento a 120°C bajo presión atmosférica en un secador fluidificado, durante 30 minutos. De este modo, se obtienen 450 kg/hora de polvo seco de polipirrolidona que tiene un peso molecular promedio en peso de 300.000 aproximadamente.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra un proceso discontinuo para la polimerización de pirrolidona según la invención.

10. En este ejemplo, se colocan 90 kg (1,06 kg-mol) de 2-pirrolidona purificada en un reactor equipado para la destilación en vacío y dotado de un tubo de entrada de gases. Se añaden 6,93 kg (0,105 kg-mol, 10 moles por ciento basado en la 2-pirrolidona) de hidróxido potásico anhidro de 85,7% de pureza y el reactor se barre entonces con nitrógeno gaseoso. La mezcla
15. se coloca luego bajo presión reducida y se calienta hasta la destilación incipiente de pirrolidona, para separar el agua formada por la reacción de pirrolidona e hidróxido potásico. La solución resultante se enfría entonces a 30°C y se burbujea a través de la solución, bajo vacío, 1,4 kg (0,031 kg-mol, 3 moles por cien
20. to basado en la pirrolidona total) de dióxido de carbono. El matraz se pone entonces a presión atmosférica por adición de nitrógeno gaseoso seco. La mezcla se calienta y mantiene a 50°C, con agitación, durante 12 horas y se transfiere luego a otro recipiente. Se introduce entonces ácido sulfúrico acuoso al 2% (315 kg)
25. en la mezcla de reacción producto con agitación, hasta que los instrumentos medidores del pH existentes en el recipiente indican que el valor pH de la lechada de producto de reacción se ha reducido a 7. La lechada se centrifuga luego para recuperar los sólidos de poli-2-pirrolidona de peso molecular relativamente al-
30. to.

EJEMPLO 3

- Se pone en contacto 2-pirrolidona con una solución acuosa al 4% en peso de hidróxido potásico en una línea de alimentación, a 35°C durante 3 minutos, antes de la evaporación instantánea de agua en un evaporador de película delgada.
5. La mezcla alcalina deshidratada resultante se carbonata y se deja polimerizar hasta una conversión del 50% a unos 50°C. El peso molecular promedio en peso del polímero resulta ser de 190.000 aproximadamente. En experimentos comparativos realizados por otra
10. parte bajo condiciones idénticas, la mezcla alcalina se mantiene a 55°C durante 3 minutos antes de la evaporación instantánea, para dar un producto polimérico que tiene un peso molecular de 260.000 aproximadamente. En otro experimento comparativo bajo condiciones idénticas, la mezcla alcalina se mantiene a 38°C du
15. rante 20 minutos antes de la evaporación instantánea, teniendo el producto polimérico un peso molecular de 230.000 aproximadamente.

EJEMPLO 4

- La 2-pirrolidona se polimeriza incompletamente a nylon-4 empleando catalizador de pirrolidonato potásico y dióxido de carbono como activador. El producto se lava con agua.
20. Se neutralizan 2.700 kg de agua de lavado, conteniendo 13% en peso de 2-pirrolidona y 2% en peso de hidróxido potásico, hasta pH 6,5 con ácido sulfúrico concentrado. El agua se separa de la solución neutralizada por evaporación a 50-110°C y 50-100 torr,
25. en un periodo de 13 horas. La lechada resultante contiene aproximadamente 80% en peso de material orgánico (incluyendo 2-pirrolidona), 20% en peso de sulfato potásico y menos de 1% en peso de agua. La lechada se alimenta a un secador de película delgada, calentado, a 5 torr, para recuperar un producto de cola de sulfato potásico seco que contiene 2% de residuo orgánico y por cabeza
- 30.

2-pirrolidona polimerizable.

EJEMPLO 5

- En la forma descrita en el ejemplo 4, se neutralizan parcialmente a pH 9 con ácido sulfurico concentrado,
5. 2.700 kg de agua de lavado procedente del lavado de 2-pirrolidona incompletamente polimerizada y que comprende 13% en peso de 2-pirrolidona y 2% en peso de hidróxido potásico. El agua se separa de la solución por evaporación a 50-110°C y 50-100 torr, durante un periodo de 13 horas. La lechada resultante contiene aproximadamente 80% en peso de material orgánico (incluyendo 2-pirrolidona), 20% de sulfato potásico y menos de 1% de agua. Esta lechada se alimenta a un secador de película delgada, calentado, a 5 torr. El producto de cabeza resulta ser 2-pirrolidona polimerizable. Sin embargo, el producto de cola, sulfato potásico, contiene 4% de residuo orgánico y resulta ser "pastoso" y carente de propiedades de libre fluencia.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 6

- Una muestra de la lechada del sulfato potásico-pirrolidona, básica (pH 9), del ejemplo 5, se filtra para recuperar un filtrado rico en pirrolidona. La torta del filtro se lava rápidamente con agua para recuperar los materiales orgánicos retenidos en dicha torta. El filtrado del lavado se combina con el filtrado rico en pirrolidona y se carga a un matraz. La totalidad del contenido volátil se evapora a una presión de 1 torr a una temperatura de hasta 250°C. Se encuentra que el residuo es "gomoso" y duro para su separación física del matraz.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 7

- Una muestra de la lechada básica (pH 9) de sulfato potásico-pirrolidona del ejemplo 5, se filtra para recuperar un filtrado rico en pirrolidona. La torta filtrante se lava
- 30.

rapidamente con agua para recuperar el material orgánico retenido en dicha torta. El filtrado lavado se combina con el filtrado rico en pirrolidona y a continuación se carga en un matraz. El contenido se acidifica a pH 6 con ácido sulfúrico y a continuación

5. se evapora la totalidad de los componentes volátiles a 1 torr, a temperaturas de hasta 250°C. El residuo es un sulfato potásico seco y de libre fluencia. La diferencia existente entre los ejemplos 6 y 7 se atribuye exclusivamente a la diferencia de pH de las soluciones.

10. EJEMPLO 8

Este ejemplo ilustra la recuperación de pirrolidona de la solución de agua de lavado del ejemplo 1. Se neutraliza a pH 4, con ácido sulfúrico concentrado al 98%, 3.600 kg de la solución de agua de lavado del ejemplo 1 que contiene 12,5%

15. en peso de 2-pirrolidona (450 kg). El agua se separa de la solución acidificada por evaporación a 50-110°C y 50-100 torr, en un periodo de 13 horas, para producir una lechada que contiene aproximadamente 80% en peso de material orgánico (incluyendo 2-pirrolidona), 20% en peso de sulfato potásico y menos de 1% en peso

20. de agua. La lechada se alimenta luego a un secador de película delgada, calentado, a 5 torr, para obtener un producto de cola de sulfato potásico seco que contiene 2% de residuo orgánico y un producto de cabeza consistente en 2-pirrolidona polimerizable.

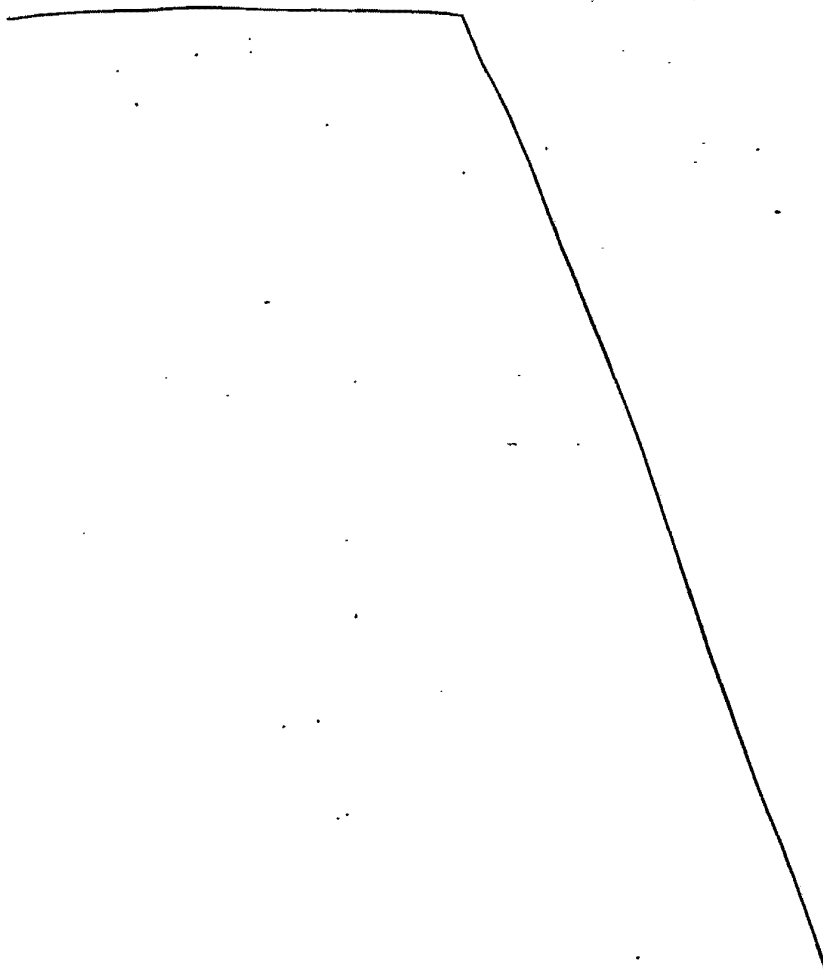
EJEMPLO 9

25. Este ejemplo ilustra la recuperación de pirrolidona de la solución separada de la centrífuga del ejemplo 2. Se neutraliza a pH 5 con ácido sulfúrico acuoso concentrado al 98%, 315 kg de solución de agua de lavado del ejemplo 2 que contiene aproximadamente 14% en peso de 2-pirrolidona (45 kg). Se

30. separa el agua de la solución acidificada por evaporación a 50-110°C

y 50-100 torr, en un periodo de 13 horas, para producir una lechada que contiene aproximadamente 80% en peso de material orgánico (incluyendo 2-pirrolidona), 20% en peso de sulfato potásico y menos de 1% en peso de agua. La lechada se alimenta entonces a un secador calentado, de película delgada, a 5 torr, para proporcionar un producto de cola consistente en sulfato potásico seco conteniendo 2% de residuo orgánico y un producto de cabeza consistente en 2-pirrolidona polimerizable.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.



-REIVINDICACIONES-

- 1.- Procedimiento para la polimerización de pirrolidona, caracterizado porque comprende las etapas de polimerizar una mezcla que contiene catalizador alcalino, pirrolidona y disolvente, para formar una mezcla de producto de reacción que comprende poli-2-pirrolidona en forma particulada, catalizador alcalino y disolvente; y, antes de que la poli-2-pirrolidona se aglomere en forma apreciable, tratar dicha mezcla de producto de reacción con un ácido para reducir el pH de la mezcla resultante a un valor de 5 a 8 aproximadamente.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido es un ácido acuoso.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el ácido se elige entre ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico y mezclas de los anteriores.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente es pirrolidona.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ácido es ácido sulfurico.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente es pirrolidona y la pirrolidona sin reaccionar se recupera mediante las siguientes etapas: lavado con agua de la mezcla de producto de reacción tratado con ácido; separación y recuperación del agua de lavado rica en pirrolidona resultante; adición de ácido suficiente al agua de lavado recuperada para reducir el pH del agua de lavado a 7 o menos; separación mediante una primera evaporación de la cantidad principal del agua de la solución de lavado neutro o acidificada, para proporcionar una mezcla que comprende pirrolidona y la sal prácticamente insoluble del ácido; y recuperación

de 2-pirrolidona de la mezcla mediante una segunda evaporación bajo presión reducida.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el ácido añadido a la solución de lavado es ácido sulfúrico.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento de la mezcla de producto de reacción con ácido se efectúa a temperaturas de 20 a 70°C aproximadamente.

10. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para polimerizar continuamente 2-pirrolidona comprende las siguientes etapas:

15. (a) poner en contacto una solución acuosa de hidróxido con 2-pirrolidona en exceso, para formar una mezcla acuosa alcalina;

(b) mantener la mezcla acuosa alcalina a una temperatura elevada, durante el periodo de tiempo necesario para reducir el contenido en dímero de la mezcla;

20. (c) deshidratar la mezcla alcalina para reducir su contenido en agua a menos de 1.000 ppm;

(d) poner en contacto la mezcla deshidratada con un activador; y

(e) polimerizar la mezcla-activador de la etapa (d) para producir poli-2-pirrolidona.

25. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el activador comprende dióxido de carbono.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado porque para la polimerización continua de 2-pirrolidona comprende las etapas de:

30. (a) poner en contacto una solución acuosa de

hidróxido con 2-pirrolidona en exceso, para formar una mezcla acuosa alcalina;

5. (b) mantener la mezcla acuosa alcalina a una temperatura elevada, durante el periodo de tiempo necesario para reducir el contenido en dímero de la mezcla;

(c) deshidratar la mezcla acuosa alcalina para reducir su contenido en agua a menos de 1.000 ppm aproximadamente;

10. (d) poner en contacto la mezcla alcalina deshidratada con dióxido de carbono, para producir una mezcla alcalina carbonatada;

15. (e) mantener la mezcla alcalina carbonatada bajo agitación en una zona de polimerización a una temperatura de polimerización para formar un producto que comprende poli-2-pirrolidona en forma particulada en la mezcla alcalina carbonatada; y

(f) extraer el producto, a la temperatura de polimerización de la zona de polimerización.

20. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11 caracterizado porque comprende las etapas adicionales de:

(g) poner en contacto el producto con una solución ácida acuosa para formar una lechada acuosa que tiene un pH de 5 a 8 aproximadamente; y

25. (h) lavar la lechada acuosa con agua para obtener un producto particulado de poli-2-pirrolidona.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado porque la solución acuosa de hidróxido es una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino.

30. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la solución de hidróxido de metal alca

lino es una solución de hidróxido potásico conteniendo 20-60% en peso de hidróxido potásico.

5. 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado porque el contenido en dímero se reduce a 0,01-0,1% en peso aproximadamente.

16.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado porque la mezcla alcalina se deshidrata bajo presión reducida, para reducir el contenido en agua a menos de 500 ppm aproximadamente.

10. 17.- Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 16, caracterizado porque la mezcla alcalina deshidratada se mantiene en contacto con dióxido de carbono a una temperatura de unos 60-95°C, para proporcionar una mezcla alcalina carbonatada que contiene aproximadamente 1-5 moles por ciento de dióxido de carbono basado en la 2-pirrolidona total, siendo la temperatura de polimerización de 40-60°C.

15. 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 9 a 17, caracterizado porque la zona de polimerización comprende uno o más reactores agitados en serie y la temperatura de polimerización es de 40-60°C.

20. 19.- Procedimiento según la reivindicación 12 caracterizado porque el producto, antes del reposo o enfriamiento sustancial, se neutraliza con ácido sulfúrico acuoso en la etapa (g) para formar una lechada acuosa que tiene un pH de 5 a 8 aproximadamente y la lechada acuosa se lava con agua a una temperatura de unos 60-80°C para obtener la poli-2-pirrolidona particulada.

25. 20.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque comprende la etapa adicional de:

30. (i) recuperar las aguas de lavado resultantes

de la capa (h) y recuperar pirrolidona de las aguas de lavado añadiendo suficiente ácido, elegido del grupo de ácidos que reaccionan con dicho catalizador alcalino para dar una sal que es prácticamente insoluble en pirrolidona, al agua de lavado recuperada, para reducir el pH del agua de lavado a 7 o menos y separar mediante una primera evaporación, una cantidad principal del agua de la solución de lavado neutra o acidificada, para proporcionar una lechada que comprende pirrolidona y la sal prácticamente insoluble del ácido, y recuperar 2-pirrolidona de la lechada mediante una segunda evaporación bajo presión reducida.

21.- Procedimiento según las reivindicaciones 12 y 20, caracterizado porque el ácido de la etapa (g) es ácido sulfúrico.

22.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el ácido usado en las etapas (g) e (i) es ácido sulfúrico.

23.- Procedimiento para la polimerización de pirrolidona, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

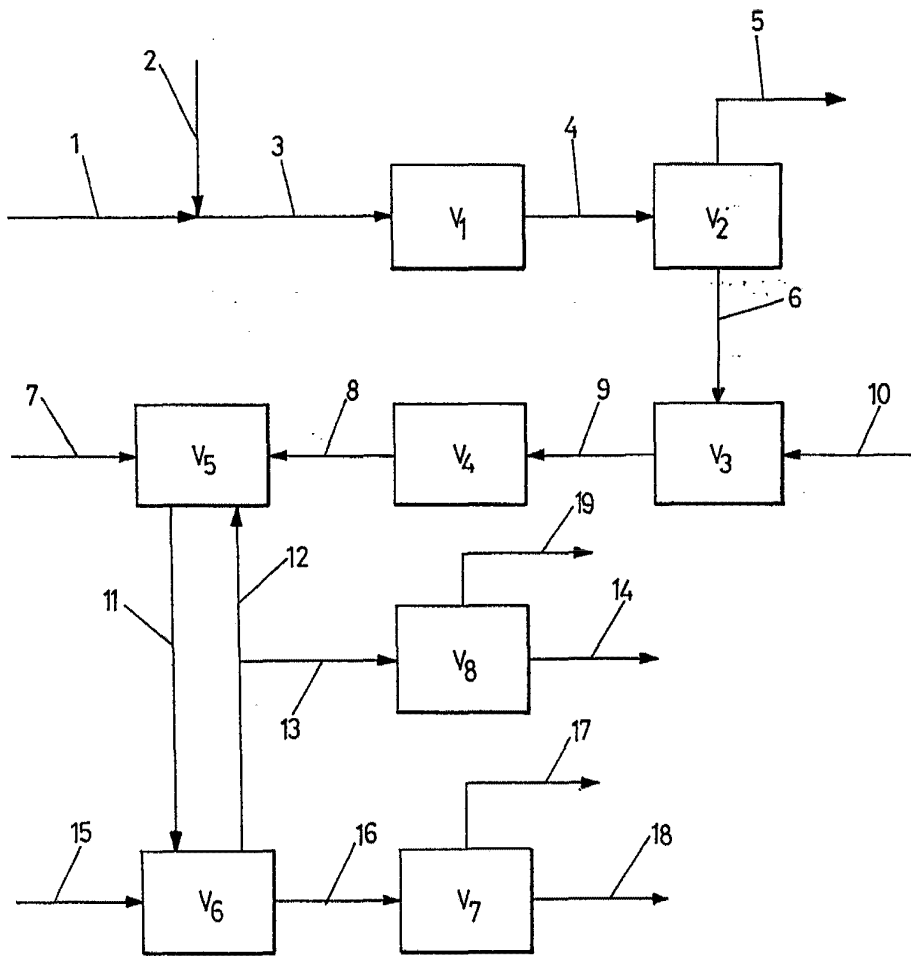
Esta Memoria consta de 33 hojas escritas
a máquina por una sola cara.

24 AGO. 1978

Madrid,

CHEVRON RESEARCH COMPANY,

J. M. GÓMEZ ALEZU Y COMPA
p.p. Excmo. Alejandro Calle López



ESCALA VARIABLE

Madrid 5 NOV 1977

J. M. GÓMEZ ACEBO Y PARRAS
P. P. FERRER J. SERRA DÍAZ