

EX-I
13885

322394

322394

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

A.C.S.A. - Applicazioni Chimiche S.p.A.

entidad italiana, domiciliada en Foro Bona-
parte 16, MILAN, Italia, relativa a:

"METODO PARA RECUPERAR CICLOHEXANONA A
PARTIR DE UN BAÑO DE COAGULACION"

=====

Inventores: Paolo Melacini y Silvio Trevisi.

Prioridad: Solicitud de Patente en Italia
nº 1720/65 del 27 enero 1965.

20 ENE



322394

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un método para recuperar los componentes del baño de coagulación utilizado en el hilado de cloruro de polivinilo de alto índice sindiotáctico. - - - - -

Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento para recuperar ciclohexanona del baño de coagulación utilizado para el hilado de cloruro de polivinilo que tiene un alto índice de sindiotacticidad (IS). - - - - -

10. Debe entenderse que la expresión "cloruro de polivinilo que tiene un alto índice de sindiotacticidad", tal como se utiliza en la presente memoria y en las reivindicaciones correspondientes, comprende los homopolímeros del cloruro de vinilo que tienen un índice sindiotáctico mayor

15. que 2 (estando definido, el índice de sindiotacticidad, por la relación de absorción a las bandas de I.R. D635 y D692 cm^{-1} , como ha sido descrito por Burleigh J.A.C.S. 82, pág. 749, 1960) y que comprende también sus copolímeros o mezclas de polímeros que tengan, por lo menos, 85% en peso

20. de cloruro de vinilo. - - - - -

Es conocido hilar soluciones de cloruro de polivinilo de alto índice sindiotáctico en ciclohexanona utilizando, como baño de coagulación, una solución ternaria de ciclohexanona, agua y un solvente mutuo. - - - - -

25. Los distintos componentes de la mezcla se dosifican



322394

20 ENE. 1966

de tal modo que se obtenga una solución completa, según el diagrama de miscibilidad de los componentes. - - - - -

5. Los mejores resultados se obtienen con un baño de coagulación que comprenda de 15% a 50% en peso (de la solución) de ciclohexanona, de 20% a 70% en peso (de la solución) de agua y en el cual el resto está compuesto por el solvente mútuo. - - - - -

10. Dicho solvente mútuo se elige preferentemente del grupo que comprende: alcohol de metilo, alcohol de etilo, alcohol isopropílico, alcohol terbutílico, acetona, etc. - - - - -

En general, a fin de recuperar los componentes, el baño de coagulación se somete a destilación, obteniendo en el caso mencionado anteriormente: - - - - -

- 15. 1) en la parte superior de la columna de separación, el solvente mútuo en forma de una mezcla azeotrópica con agua, - - - - -
- 20. 2) en la parte inferior de la columna de separación, una emulsión de ciclohexanona y agua que podría separarse en dos fases: una fase (llamada fase orgánica) compuesta de agua saturada de ciclohexanona, y la otra fase (llamada fase acuosa) compuesta de ciclohexanona saturada de agua, a partir de la cual, por medio de una destilación subsiguiente, puede obtenerse ciclohexanona pura. - - - - -
- 25.

Sin embargo, la separación de las dos fases, esto es la separación entre la fase orgánica y la acuosa es

322394²⁰ E



extremadamente lenta, bajo las condiciones normales de trabajo, y el proceso no sería realizable industrialmente.

5. El solicitante ha hallado ahora, sorprendentemente, y este es el objeto de la invención, que la velocidad de separación de las dos fases aumenta fuertemente cuando el pH del baño de coagulación o de la emulsión se lleva a valores mayores que 8. - - - - -

10. Dichos valores de pH se obtienen añadiendo al baño de coagulación, antes de su destilación, o a la emulsión acuosa de la ciclohexanona que se forma después de la destilación, un hidróxido alcalino y/o una sal capaz de llevar el pH del baño, o de la emulsión, a un valor mayor que 8 y comprendido, preferentemente, entre 11 y 13.

15. Las sales capaces de llevar el pH del baño de coagulación o de la emulsión acuosa a un valor mayor que 8 comprenden todas las sales formadas por una base fuerte y un ácido débil que, a través de hidrólisis, proporcionan un pH alcalino, tales como por ejemplo: carbonato sódico, bicarbonato sódico, fosfato trisódico, fosfato bisódico, tetraborato sódico, acetato sódico y similares y
20. las correspondientes sales de potasio y de litio. - - - - -

En particular, los mejores resultados se han obtenido utilizando hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico o carbonato potásico. - - - - -

25. Según esta invención, el hidróxido alcalino o la sal, que, por hidrólisis, proporciona un pH alcalino, pueden añadirse, como se ha dicho antes, directamente a

20 ENE. 19



322394

la solución ternaria que forma el baño de coagulación, esto es, antes de someterla a destilación, o a la emulsión de ciclohexanona-agua obtenida después de la destilación del baño coagulante. - - - - -

- 5. El hidróxido alcalino o la sal pueden añadirse en su mismo estado, pues son solubles en la emulsión, o, preferentemente, en solución acuosa. - - - - -

El ejemplo siguiente se da a fin de ilustrar más claramente la idea inventiva de esta invención. - - - - -

10. Ejemplo

Se disuelven, a 137°C y en 450 partes en peso de ciclohexanona, 100 partes en peso de cloruro de polivinilo, obtenido a -40°C y que tiene un valor IS de aproximadamente 2.2 y una viscosidad intrínseca (η) de 1.4 dl/gr.

- 15. Esta solución se calienta entonces hasta 135°-137°C y se extruye, a través de una hilera de 15.000 orificios de 100 micrones de diámetro, en un baño de coagulación compuesto de una mezcla ternaria que contiene:

- 50 % en peso de agua
- 30 % en peso de ciclohexanona
- 20 % en peso de alcohol etílico

- 20. Se someten a destilación, después del hilado, 1000 litros del baño de coagulación, a fin de recuperar los diferentes componentes del baño. - - - - -

- 25. De la parte superior de la columna de separación, se recupera el alcohol etílico en forma de un azeotropo con

322394



20 ENE. 1968

agua, que hierve a 80°C aproximadamente. - - - - -

De cierta zona de la columna de separación, se extrae una emulsión estable compuesta, substancialmente, por ciclohexanona y agua. - - - - -

5. Dicha emulsión se somete entonces a una variación del pH, añadiéndole, unos después de otros, ácidos, sales básicas y bases. Los resultados de los ensayos se indican en la tabla siguiente. - - - - -

T A B L A

10.	Substancia añadida	pH de la emulsión	Velocidad de formación de las capas claras (cm/min.)
	-----	5.5	0
	Acido clorhídrico	1.45	0
15.	Acido sulfúrico	1.45	0
	Acido nítrico	1.45	0
	Acido clorhídrico + clorurosódico	1.8	0
	Acetato sódico	8	3
20.	Bicarbonato sódico	8.47	4
	Carbonato sódico	11	10
	Hidróxido sódico	11.4	5
	Hidróxido sódico	11.7	7
	Hidróxido sódico	12	12
25.	Hidróxido potásico	12	12
	Hidróxido potásico	12.5	10
	Hidróxido sódico + carbonato sódico	11.2	10

322394



N O T A

Se declaran de propiedad y novedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 5. 1.- Método para recuperar ciclohexanona a partir de un baño de coagulación, y en particular del baño de coagulación utilizado para el hilado en húmedo de cloruro de polivinilo de alto índice sindiotáctico, caracterizado porque se añade, al baño de coagulación o a la emulsión
- 10. acuosa de la ciclohexanona que se forma después de la destilación de dicho baño, un hidróxido alcalino y/o una sal capaz de llevar el pH del baño o de la emulsión a un valor mayor que 8 y, preferentemente, a un valor comprendido entre 11 y 13.
- 15. 2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidróxido alcalino y/o la sal se añaden bajo forma de una solución acuosa. - - - - -
- 20. 3.- Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la sal capaz de llevar el pH del baño o de la emulsión a un valor mayor que 8 se elige de un grupo compuesto por carbonato sódico, bicarbonato sódico, fosfato trisódico, fosfato bisódico, tetraborato sódico, acetato sódico y las correspondientes sales de potasio y de litio.-
- 25. 4.- Método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el hidróxido alcalino se elige del grupo que comprende el hidróxido potásico y el hidróxido sódico.

20 EN



322394

5. Método según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la sal capaz de llevar el pH del baño de coagulación o de la emulsión a un valor mayor que 8 es carbonato sódico o carbonato potásico. - - - - -

5. 6. Método según las reivindicaciones 1, 2 y 3, caracterizado porque la sal capaz de llevar el pH del baño de coagulación o de la emulsión a un valor mayor que 8 es bicarbonato sódico o bicarbonato potásico. - - - - -

10. 7. Método según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, caracterizado porque se añade, al baño de coagulación o a la emulsión, una mezcla compuesta de hidróxido sódico y de carbonato sódico. - - - - -

8. "METODO PARA RECUPERAR CICLOHEXANONA A PARTIR DE UN BAÑO DE COAGULACION". - - - - -

15. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de ocho hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 20 ENE. 1966

P. A. M. CURELL SUÑOL

Por Poder
Firmado: J. Carbonell

j.