

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

FE 20 JUL. 1978.

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

19	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	- 465.615		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			30 Diciembre 1977		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 27 00 361.8	7 Enero 1.977	República Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L - C08J - C02C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ALCOHOL POLIVINILICO DE SOLUCIONES ACUOSAS"		
71 SOLICITANTE (S)		
HOESCHST AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
-6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -		
72 INVENTOR (ES)		1) y 2) de nacionalidad alemana han cedido sus derechos a la solicitante Ley 25-7-57.
1) Dr. Wolfgang Zimmermann 2) Dr. Hermann Schindler		
73 TITULAR (ES)		
La misma solicitante		
74 REPRESENTANTE		
D. Pablo Agudo Obregón		

*** PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ALCOHOL POLIVINILICO DE SOLUCIONES ACUOSAS*.**

Resoria descriptiva

Es sabido que alcohol polivinilico (PVAL) se utiliza por lo regular en forma de su solución acuosa. Debido a su buena solubilidad en agua, llega tarde o temprano finalmente a las aguas residuales. Esto es cierto sobre todo si se emplea como agente encolante y materia prima para confecciones de agentes encolantes en la industria textil. En ese caso debe eliminarse nuevamente por medio de lavado, después del proceso de tejer, la capa de alcohol polivinilico que se encuentra sobre la fibra y llega de esta manera cuantitativamente a las aguas residuales.

5

10

Aun cuando el alcohol polivinilico no es perjudicial ni para las plantas ni para los animales, aumenta el consumo químico de oxígeno (CQO) y el consumo biológico de oxígeno (CBO) de las aguas residuales y lleva con ello a una solicitación indeseada del medio ambiente. Por esta razón es necesario mantener en la medida más baja posible el contenido de alcohol polivinilico de las aguas residuales.

15

20

Ciertamente es sabido que determinados microorganismos adaptados, por ejemplo pseudomonas, poseen la capacidad de degradar alcohol polivinilico en la etapa biológica de una instalación clarificadora, sin embargo no en el caso de la concentración de

microorganismos relativamente reducida en condiciones de cauce
de desagüe. Ya que además las industrias que emplean alcohol
polivinílico sólo disponen raras veces de instalaciones cla-
rificadoras con etapa de degradación biológica, se requiere
25 desarrollar procedimientos para la separación de alcohol poli-
vinílico desde soluciones acuosas, para solicitar lo menos po-
sible el sistema de aguas residuales.

La eliminación del alcohol polivinílico de solucio-
nes acuosas mediante precipitación con sales y subsiguiente
30 sedimentación y filtración es conocida en sí. Para esto se ha
propuesto ya la adición de hidróxidos de metales alcalinos y
de metales alcalinotérreos. Además es sabido que puede separar-
se alcohol polivinílico de soluciones acuosas, si se añade a
las soluciones un agente coagulante, que conste de una sal de
35 ácido bórico como agente gelatinizante y de una sal de metal
alcalino o de un metal alcalinotérreo de un ácido orgánico como
agente de precipitación (véase OUS 23 57 443). Los procedimien-
tos conocidos tienen no obstante el inconveniente de que re-
quieren por lo regular elevadas concentraciones de sal y con
40 ello son muy antieconómicas, además una eliminación cuantitati-
va del alcohol polivinílico no es posible de esta manera. Se
añaden dificultades técnicas, ya que las precipitaciones son
gelatinosas y por ello apenas pueden separarse. Finalmente con
los procedimientos conocidos sólo puede conseguirse una flocu-
45 lación con elevadas concentraciones de alcohol polivinílico.

Se ha hallado ahora que pueden evitarse los inconvenientes mencionados si la precipitación del alcohol polivinílico se efectúa en forma de un complejo de alcohol polivinílico-ácido bórico y dióxiol.

50

La invención se refiere a un procedimiento para la separación de alcohol polivinílico de una solución acuosa mediante precipitación del alcohol polivinílico en presencia de iones de ortoborato e iones de metal alcalino en medio alcalino, que se caracterize por el hecho de que la solución de alcohol polivinílico o bien primeramente se mezcla con una solución de ácido bórico saturada y a continuación se ajusta con una solución de hidróxido de metal alcalinotérreo a un valor de pH de más de 8 o primeramente, mediante adición de una solución de hidróxido de metal alcalinotérreo, se ajusta a un valor de pH de 11 y a continuación se mezcla con una solución de ácido bórico neutralizada por medio de un hidróxido de metal alcalinotérreo y el alcohol polivinílico precipitado se separa a continuación.

55

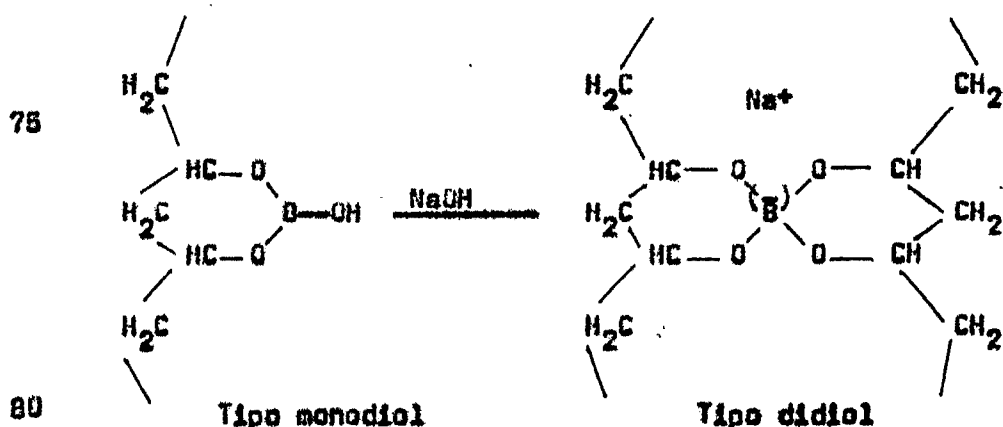
60

65

70

Es sabido en sí que alcohol polivinílico con ácido bórico forma complejos en el medio alcalino. Así ha sido ya descrito por Deuel y Naukam en *Makromolekulare Chemie* nº 3 (1949), página 137 que a base del complejo alcohol polivinílico-ácido bórico monodiol mediante adición de solución de hidróxido de metal alcalino o por medio de tratamiento directo de la solución de alcohol polivinílico con bórax resulta un com

plejo de alcohol polivinílico-ácido bórico y didiol, tal como lo pone de manifiesto el siguiente esquema de reacción:



En tal complejo de alcohol polivinílico-ácido bórico-didíol están unidos por medio de un átomo de boro cada vez por lo menos dos cadenas de alcohol polivinílico entre sí para formar una configuración de anillo hexagonal muy estable.

85

Simultáneamente con la formación de tal complejo se puede observar un aumento de la viscosidad de la solución de alcohol polivinílico en función de la concentración. Soluciones de alcohol polivinílico de alta concentración se gelifican en este caso, mientras que soluciones diluidas, por ejemplo aguas residuales con un contenido de alcohol polivinílico de menos

90

de 1%, no experimentan prácticamente ninguna modificación de su consistencia. Hasta ahora no se había podido conseguir una separación del alcohol polivinílico desde solución acuosa por medio de la formación de tales complejos de didiol.

95 Sorprendentemente se ha podido comprobar ahora que
tales complejos de alcohol polivinílico-ácido bórico-didíol fór-
man en presencia de iones de metales alcalinotérreos, polissales,
solubles con extraordinaria dificultad, que son notablemente
adecuadas para una separación rentable del alcohol polivinílico
100 incluso desde soluciones altamente diluidas. Tales polissales se
obtienen en forma perfectamente sedimentable y filtrable y llevan
a una precipitación aproximadamente cuantitativa del complejo
alcohol polivinílico-ácido bórico-didíol. Requisito previo para
la formación de tales polissales es el mantenimiento de un valor
de pH mayor que 8 y el empleo del ión de borato en forma de ión
105 de ortoborato. El borato de calcio que puede obtenerse en el co-
mercio $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ es inadecuado para el procedimiento según
la invención, ya que en este caso se trata de un metaborato po-
límico, que no contiene iones de ortoborato, que sean capaces
110 por sí solos de formar complejos con alcohol polivinílico.

En principio el complejo de alcohol polivinílico-ácido
bórico-didíol forma con todos los iones de metales alcalinotér-
reos, polissales difícilmente solubles. Son especialmente prefe-
ridos no obstante iones de calcio.

115 Para el procedimiento según la invención para la se-
paración de alcohol polivinílico como sal de metal alcalinotérreo
del complejo alcohol polivinílico-ácido bórico-didíol son adecua-
das tres posibilidades de trabajo técnicamente bien practicables:
1. Se ajusta la solución de alcohol polivinílico con un hidróxi-
120 do de metal alcalinotérreo al valor de pH de 11 y a continúo

ción se mezcla esta solución con una solución de ácido bórico acuosa neutralizada por medio de hidróxido de metal alcalinotérreo.

125 2. Se mezcla la solución de alcohol polivinílico con solución acuosa de ácido bórico saturada y a continuación se ajusta con hidróxido de metal alcalinotérreo a un valor de pH de más de 8.

130 3. Se mezcla la solución de alcohol polivinílico con solución de ácido bórico saturada, se alcaliniza con hidróxido de metal alcalino y mediante adición de sales de metales alcalinotérreos solubles en agua, por ejemplo cloruro de calcio, se lleva el complejo de didiol a precipitación. Naturalmente también es posible añadir primeramente cloruro de calcio y producir a continuación la precipitación con hidróxido de metal alcalino.

135

Según todos estos modos de trabajo se obtienen precipitaciones del alcohol polivinílico, que se depositan muy rápidamente en la solución acuosa y pueden separarse fácilmente mediante filtración o decantación.

140

La composición estequiométrica en el producto precipitado varía con las proporciones de concentración, establecidas previamente, de alcohol polivinílico/metal alcalinotérreo y su ratio.

145

Es también probable que tengan lugar al mismo tiempo también reacciones de condensación del ión de ortoborato, de tal

manera que el precipitado resultante no se puede asignar por esta razón ninguna fórmula exacta estequiométrica.

Otra ventaja del procedimiento según la invención consiste en que el precipitado complejo de alcohol polivinílico y ácido bórico puede volver a disolverse fácilmente por medio del ácido mineral, cuyo anión no forma con metal alcalinotérreo ninguna sal difícilmente soluble. En este caso a partir de soluciones de alcohol polivinílico altamente diluido pueden obtenerse soluciones concentradas de forma relativamente alta, de las cuales pueden eliminarse todos los iones por medio de diálisis. La solución de alcohol polivinílico nuevamente está a continuación a disposición para un nuevo empleo. Como ácidos minerales entran en consideración preferentemente ácido clorhídrico o ácido nítrico.

Para mantener la cantidad de aguas residuales dentro de límites sostenibles, en el caso de una utilización técnica del procedimiento según la invención, la solución transparente o el producto filtrado excedente después de la precipitación se emplea nuevamente para la solución de ácido bórico o del hidróxido de metal alcalinotérreo.

La efectividad o también el grado de clarificación del procedimiento según la invención tiene lugar convenientemente por medio de la determinación del consumo químico de oxígeno(COQ) según el método descrito en ASTM D 1252-58 T. En este caso la efectividad se calcula según la fórmula siguiente:

$$100 = \frac{\text{CCU solución clarificada}}{\text{CCU solución original}} \cdot 100 = \% \text{ de efectividad o grado de clarificación}$$

175 Por alcohol polivinílico en el sentido de esta invención ha de entenderse tanto alcohol polivinílico parcialmente saponificado como también alcohol polivinílico totalmente saponificado, que en una solución acuosa al 4 % presenta una viscosidad de 3 a 200 cPas y un índice de éster de 0 a 400 mg KOH/g.

180 La concentración de las soluciones de alcohol polivinílico que han de tratarse según la invención puede abarcar en principio todos los márgenes en los que se elabora técnicamente alcohol polivinílico. Son preferidas sin embargo concentraciones de alcohol polivinílico tales como se presentan usualmente en aguas residuales, a saber concentraciones de 0,001 a 2 % en peso de alcohol polivinílico.

185 Como soluciones de hidróxido de metal alcalinotérreo se emplean soluciones acuosas saturadas, preferentemente soluciones de hidróxido de calcio.

190 La cantidad de los reactivos de precipitación que han de añadirse se rige en cada caso por la cantidad de alcohol polivinílico, que ha de eliminarse de la solución acuosa. Hay que añadir una cantidad suficiente de reactivos de precipitación, si con la prueba de yodo y ácido bórico, descrita a continuación, no se observa ya ninguna coloración azul.

195 Para esto se mezclan - convenientemente en forma de

un análisis por gotas - algunas gotas de la solución, que se
va a investigar, con algunas gotas de una solución de ácido bási-
rico y con una gota de solución de yodo. Si la solución que
se va a investigar contiene más de 0,001 % en peso de alcohol
200 polivinílico, aparece coloración azul. Esta comprobación da
resultados fiables, independientemente del grado de esponifi-
cación e independientemente de la viscosidad del alcohol polí-
vinílico.

En general en el procedimiento según la invención
205 se utiliza tanto la solución de ácido bórico como también espe-
cialmente la solución de hidróxido de calcio en un reducido
exceso.

En los ejemplos siguientes 1 a 11 se tratan según
la invención soluciones de alcohol polivinílico al 1,0 o 0,1 %
210 y se investiga la influencia de la longitud de cadena (viscosi-
dad) e índice de éster. El rendimiento de la separación está
generalmente por encima del 95% con excepción de un tipo de
alcohol polivinílico extremadamente viscoso de elevado índice
de éster.

Los ejemplos 12 a 14 ilustran que la adición de un
215 gran exceso de reactivos de precipitación a la solución de
alcohol polivinílico no proporciona ninguna efectividad supe-
rior.

En los ejemplos 15 y 16 se exponen otras maneras de
220 trabajo ventajosas del procedimiento según la invención.

Los ejemplos 17 a 23 ponen de manifiesto que el alcohol polivinílico especialmente en solución de muy alta dilución hasta una concentración de 0,01 % en peso con viscosidad de más de 90% pueden precipitarse de manera técnicamente interesante.

El principio básico del procedimiento según la invención se puede aplicar también en sentido inverso, a saber permitiendo la eliminación de iones de borato a partir de soluciones de borato de metal alcalino con ayuda de solución de alcohol polivinílico e hidróxido de calcio.

Ejemplo 1

100 partes en peso de una solución al 1,0 % en peso de un alcohol polivinílico con una viscosidad de la solución acuosa al 4 % de 4 mPas y con un índice de éster de 140 mg/KOH/g mediante adición de 0,5 partes en peso de hidróxido de calcio se llevan a pH 12, y la solución se mezcla lentamente con agitación con 250 partes en peso de una solución de precipitación, preparada mediante neutralización de 45 partes en peso de ácido bórico con 3 partes en peso de hidróxido de calcio en 100 partes en peso de agua.

Al añadir gota a gota el reactivo de precipitación, primeramente se enturbia la mezcla, y aproximadamente 5 minutos después de la adición de la solución de precipitación completa se forma un precipitado de buena sedimentación.

El valor CuD de la solución de partida al 1 % asciende

a 19500 mg O₂/l.

El producto filtrado de la solución tratada tiene un valor CQO de 650 mg O₂/l, teniéndose ya en cuenta en el cálculo la dilución de la solución de alcohol polivinílico debida al reactivo de precipitación inorgánico.

250

La efectividad o el grado de clarificación de esta reacción es =

$$100 - \frac{\text{CQO, solución clarificada}}{\text{CQO, solución de partida}} \cdot 100 = \frac{100-650}{19500} \cdot 100 \approx 97\%$$

aproximadamente
97 %

255

Ejemplo 2

Según ejemplo 1 una solución al 1 % de un alcohol polivinílico con una viscosidad de 4 mPas y con un índice de óxido de 20 mg KOH/g.

260

Resultados

CQO, solución original = 20.000 mg O₂/l

CQO, solución clarificada = 260 mg O₂/l
(corregida)

De aquí resulta un grado de clarificación de aproximadamente 99%.

265

Ejemplo 3

Según ejemplo 1 se trata una solución acuosa al 1,0% de un alcohol polivinílico con una viscosidad de la solución acuosa al 4 % de 26 mPas y un índice de óxido de 140 mg KOH/g.

Resultados: CQO, solución original = 20.100 mg O₂/l

270

CQO, solución clarificada = 175 mg O₂/l
(corregida)

De aquí se sigue un grado de clarificación de más del 99 %.

Ejemplos 5 a 11

275

280

285

290

Según el procedimiento indicado en el ejemplo 1, en cada caso 250 partes en peso de soluciones acuosas al 3,1 % en peso de diferentes tipos de alcohol polivinílico de determinada viscosidad de la solución acuosa al 4 % (columna A) y de determinado índice de áster (columna B) con 0,5 partes en peso de hidróxido de calcio se ajustan primeramente a pH 12 y a continuación se tratan con cada vez 75 partes en peso de la solución de precipitación (ácido bórico saturado, neutralizado con solución de hidróxido de calcio). Los precipitados resultantes en este caso se separan por filtración, y en el filtrado transparente se determina el valor C₂₀ teniendo en cuenta la dilución por medio de la solución de precipitación (columna D), en comparación con el C₂₀ de la solución de partida de alcohol polivinílico, (columna C). Según la fórmula indicada anteriormente se calcula la efectividad o el grado de clarificación (columna E) del procedimiento según la invención.

295

Ejemplo no	Tipo de alcohol polivinílico		C mg O ₂ /l	D mg O ₂ /l	E %
	A mg/g	B mg/KOH/g			
5	3	180	1918	310	84
6	4	140	1950	98	95
7	4	20	2000	20	99
8	18	140	1900	38	98
9	20	20	2010	20	99

Ejemplo No	Tipo de alcohol polivinílico		C mg O ₂ /l	D mg O ₂ /l	E %
	A mPas	B mgKOH/g			
10	26	140	2010	60	97
11	28	0	1850	10	99

Ejemplo 12 a ejemplo 14

Estos ejemplos ponen de manifiesto la influencia de la cantidad de solución de precipitación, referida a 250 partes en peso de una solución acuosa al 0,1 % de un alcohol polivinílico con una viscosidad de la solución acuosa al 4 % de 18 mPas y con un índice de éster de 140 mg KOH/g. 500 de la solución de partida 1.900 mg O₂/l. Después de ajustar la solución de alcohol polivinílico con 0,5 partes en peso de hidróxido de calcio a pH 12 se añaden cada vez 62,5 partes en peso, 75 partes en peso o 100 partes en peso respectivamente de solución de precipitación, tal como se ha descrito anteriormente.

Ejemplo No	Partes en peso de la solución de precipitación	CO ₂ del filtro, Corregido	% grado de clarificación
12	62,5	40	98
13	75	38	98
14	140	17	99

En el caso presente 60 partes en peso de la solución de precipitación habrían sido al mínimo de la cantidad requerida de solución de agentes precipitantes para el tipo de alcohol polivinílico utilizado y para su concentración. Menos solución de precipitación sólo proporciona enturbiamiento de

325 la solución, o con tiempos de permanencia más prolongados finalmente un grado de clarificación menor. Este mismo fenómeno tiene lugar también con adición insuficiente de hidróxido de calcio.

Ejemplo 15

330 280 partes en peso de una solución acuosa de alcohol polivinílico al 0,1 %, del tipo, tal como se ha descrito en el ejemplo 8, se mezclan sucesivamente con agitación con 50 partes en peso de ácido bórico saturado y 20 partes en peso de solución de cloruro de calcio al 20 %. Después de esto la mezcla se ajusta con lejía de sosa 2 N a pH 9, mientras se precipita el precipitado complejo de alcohol polivinílico.

335 Resultados: C40 de la solución de partida 1.900 mg O₂/l
C40 de la solución filtrada clarificada - corregida 130 mg O₂/l según grado de clarificación de 93%

Ejemplo 16

340 280 partes en peso de una solución de alcohol polivinílico de 0,1 % en peso de un tipo, tal como está descrito en el ejemplo 8, se mezclan con agitación con 60 partes en peso de solución de ácido bórico saturada, y a continuación con solución filtrada de hidróxido de calcio saturada, se
345 ajusta lentamente a pH 9. En este caso se precipita el sedimento complejo de alcohol polivinílico de manera perfectamente filtrable. En lugar de la solución de hidróxido de calcio filtrado se pueda emplear naturalmente también una suspensión

de lechada de cal.

350 Resultados: CCO de la solución de partida 1.900 mg O₂/l
CCO del filtrado, corregido según grado de clarificación de 94 % 120 mg O₂/l

Ejemplo 17 a ejemplo 23

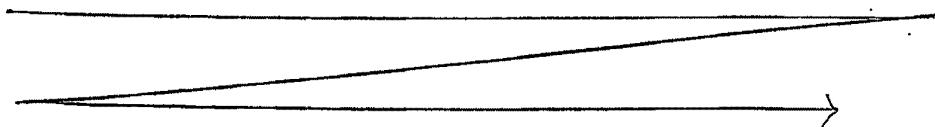
355 Clarificación de soluciones de alcohol polivinílico en muy alta dilución.

Según el procedimiento indicado en el ejemplo 1 se mezclan cada vez 250 partes en peso de solución de alcohol polivinílico de diferentes tipos de determinada viscosidad de la solución acuosa al 4 % (columna A) y de determinado índice de éster (columna B) en solución acuosa de 0,01 % en peso con cada vez 0,5 partes en peso de hidróxido de calcio (pH 12) y a continuación se tratan cada vez con 75 partes en peso de la solución de precipitación, que consta de ácido bórico saturado, neutralizado con hidróxido de calcio, tal como está descrito en el ejemplo 1. El filtrado del sedimento del complejo alcohol polivinílico, perfectamente filtrable, que se separa, tiene un valor CCO corregido (columna D), con un CCO de la solución de partida según columna C. El grado de clarificación de la solución tratada está expuesto en la columna E:

360

365

370



Ejemplo No	A mPas	B mgKOH/g	C O ₂ /l	D O ₂ /l Corregido	E %	
	17	3	190	190	4	aprox. 98
	18	4	140	195	2	aprox. 99
375	19	10	140	190	aprox. 1	aprox. 99
	20	26	140	200	aprox. 1	aprox. 99
	21	4	20	200	1	100
	22	20	20	205	1	100
	23	26	5	185	1	100

380

REIVINDICACIONES

385

390

1). Procedimiento para la separación de alcohol polivinílico de una solución acuosa mediante precipitación del alcohol polivinílico en presencia de iones de ortoborato y de iones de metales alcalinotérreos en medio alcalino caracterizado por el hecho de que la solución de alcohol polivinílico, o bien primeramente se mezcla con una solución saturada de ácido bórico y a continuación se ajusta con una solución de hidróxido de metal alcalinotérreo a un valor de pH de más de 8, o primeramente, mediante la adición de una solución de hidróxido de metal alcalinotérreo se ajusta a un valor de pH de 11 y a continuación se mezcla con una solución de ácido bórico neutralizada por medio de un hidróxido de metal alcalinotérreo, y el alcohol polivinílico precipitado se separa a continuación.

395

2). Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que como solución de hidróxido de metal alcalinotérreo se emplea una solución saturada.

400

3). Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado por el hecho de que como hidróxido de metal alcalinotérreo se emplea hidróxido de calcio.

4). " PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE ALCOHOL POLIVINILICO DE SOLUCIONES ACuosAS".

Esta memoria consta de 17 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 30 de Diciembre de 1.977

