

331.445

P.- 33.089

MS-P.103/Sp. Coastal Oil
agglomeration with solid
and silicone hydrophobe



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 21 de Septiembre de 1.966 con el Nº 331.445
en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de MIDLAND SILICONES LIMITED, entidad británica,
establecida en Reading Bridge House, Reading, Berkshire,
Inglaterra, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE UNA EXTENSION DE
AGUA QUE TENGA EN O CERCA DE SU SUPERFICIE UN CONTAMINAN-
TE ACEITOSO Y/O ALQUITRANOSO"

Este invento se refiere a un procedimiento para
suprimir contaminantes flotantes, en particular masas acei-
tosas y alquitranosas de la superficie de los océanos y de
otras extensiones de agua susceptibles de tal contamina-
ción.

Un problema que está produciendo preocupación
creciente a las zonas de vacaciones costeras y a las au-
toridades portuarias, es el de la contaminación de las pla-
yas, costa e instalaciones de los muelles, producida por
la formación de depósitos de masas aceitosas y alquitrano-



5 sas bien en alta mar o en los mismos puertos. La presencia de tales masas sobre ó justamente bajo la superficie del mar, puede producirse por ejemplo por derrame accidental de combustible durante el suministro de petróleo, o por la descarga de residuos de petroleros ú otros buques en el mar. En el último caso estos residuos son depositados frecuentemente sobre las playas y las rocas bajo la acción del viento y de las corrientes.

10 Con el fin de impedir el ensuciamiento de la costa con estos depósitos alquitranosos, se han hecho frecuentemente intentos para sumergir el contaminante flotante en el mar depositando sobre él un material en partículas tal como arena o caolín. La masa alquitranosa se aglomera entonces con el material en partículas para formar masas
15 de densidad elevada que se sumergen por último hasta el fondo del mar. Tal técnica ha tenido éxito cuando se trata de zonas del contaminante que son suficientemente gruesas para soportar el material durante el periodo de tiempo en el que tiene lugar la aglomeración. Sin embargo, cuando
20 el contaminante tiene la forma de una capa delgada, las partículas del material añadido se sumergen rápidamente y por consiguiente son ineficaces bajo tales condiciones.

25 Existía por consiguiente la necesidad de medios mejorados para suprimir los depósitos de aceite y alquitrán que flotan sobre la superficie de extensiones de agua, particularmente cuando el depósito se encuentra como una capa delgada. Se ha visto ahora que un procedimiento mejorado tal comprende aplicar al contaminante flotante un material en partículas que ha sido tratado con un agente
30 "hidrofobizante" (que comunica propiedades hidrófobas) or-



ganosilicio, aumentando de este modo su tendencia a flotar y aumentando así su tiempo de permanencia en la masa contaminante.

5 De acuerdo con ésto, este invento proporciona un procedimiento para el tratamiento de una extensión de agua que tenga en ó cerca de su superficie un contaminante aceitoso y/o alquitranoso, comprendiendo dicho procedimiento depositar sobre una masa del contaminante un sólido en partículas al que se haya hecho hidrófobo por
10 tratamiento con un agente hidrofobizante orgánico o de arganosilicio, con lo que se hace que al menos una parte del contaminante se aglomere con el sólido en partículas.

Como sólido en partículas puede emplearse cualquier material sólido finamente dividido que sea capaz
15 de formar una aglomeración con el contaminante, siendo normalmente tales sólidos de naturaleza porosa absorbente y/o teniendo un área superficial elevada. El sólido en partículas puede ser de naturaleza principalmente orgánica, y puede ser por ejemplo serrín ú otro material
20 similar. Sin embargo, el sólido en partículas es preferiblemente un material inorgánico que tenga una densidad mayor que la del agua que se está tratando y que sea sustancialmente insoluble en agua. La propiedad de insolubilidad no es esencial sin embargo, ya que el tratamiento de un material soluble en agua con el agente
25 hidrofobizante tendrá normalmente el efecto de reducir la velocidad en la que el material se disuelve en el agua.

El tamaño de partícula del sólido en partículas
30 no es crítico, y el sólido puede variar desde un polvo

26 OCT



5 fino hasta partículas muy bastas. Aquellos sólidos que normalmente no son de naturaleza absorbente, se emplean mejor, sin embargo, en una forma que tenga un área superficial elevada ya que ésto mejora las propiedades aglomerantes del sólido. Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y desde el punto de vista económico, se prefiere emplear como sólidos en partículas, en el procedimiento de este invento, materiales inorgánicos baratos y disponibles fácilmente, tales como caolín, sílice de diatomeas, ceniza de combustibles pulverizada, cal y polvo de piedra.

15 Antes de su utilización es tratado el sólido en partículas con un agente hidrofobizante orgánico o de organosilicio. Cualquiera de los agentes hidrofobizantes orgánicos o de organosilicio que son conocidos como adecuados para comunicar repulsión al agua a materiales sólidos, puede ser empleado de acuerdo con este invento, incluyendo tales materiales ceras de parafina, estearato de magnesio, aminas grasas, organosilanos y organosiloxanos.

20 Los agentes hidrofobizantes preferidos son los compuestos de organosilicio, particularmente los organosilanos hidrolizables y los polímeros de siloxano organosustituídos que son derivables de ellos. Como sustituyentes orgánicos de los compuestos de organosilicio pueden encontrarse

25 cualquiera de aquellos que contribuyen a las propiedades hidrofobizantes del material de organosilicio. Los materiales de organosilicio que más se prefieren son los organosilanos y los organopolisiloxanos hidrolizables sustituidos por hidrocarburo, por ejemplo clorosilanos tales

30 como dimetildiclorosilano, metildiclorosilano, metiltricloro-

26 OCT



5 rosilano, y fenilmetildiclorosilano, alcoxiorganosilanos tales como metiltrimetoxisilano y feniltrietoxisilano y organo polisiloxanos tales como metilhidrogenpolisiloxanos, dimetilpolisiloxanos y fenilmetilpolisiloxanos. El material de organosilicio puede ser empleado bien solo, o en combinación con otros materiales de organosilicio ú otros materiales tales como catalizadores endurecedores.

10 Considerando el coste, una fuente de materiales de organosilicio particularmente adecuada, comprende los materiales que se obtienen como sub-producto del proceso de reacción directa para preparar alcoholclorosilanos. Este procedimiento, que es bien conocido ahora en la técnica de la química de organosilicio, lleva consigo la reacción de un cloruro alcohilico, normalmente cloruro de metilo, 15 ó un cloruro de alcoholo y cloruro de hidrógeno, con silicio a temperaturas en el margen de unos 250 a 500°C. El producto deseado de la reacción comprende una mezcla de alcoholclorosilanos, por ejemplo metiltriclorosilano y dimetildiclorosilano, que son separados por destilación y empleados después en la fabricación de composiciones comercialmente 20 útiles. Como subproducto de la reacción se obtiene después de la destilación una mezcla de compuestos de clorosilicio destilables e hidrocarburos. Estos compuestos de organosilicio son de estructuras que varían ampliamente, aunque 25 los puntos de ebullición de muchos de los compuestos se encuentran tan próximos que la separación de los componentes individuales de la mezcla es difícil y frecuentemente imposible. En lo que puede determinarse, las clases principales de compuestos presentes en la mezcla de subproducto destilable comprende hidrocarburos, clorosilanos tales como 30 HSiCl_3 , CH_3SiCl_3 y $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, cloropolisilanos tales como



5
10
15
20
25
30

$[\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2$, compuestos de silmetileno y siletileno clorados y disiloxanos junto con un gran número de compuestos de organosilicio sin identificar. La proporción de cada componente de la mezcla subproducto de compuestos de organosilicio puede variar de una vez a otra, pero cualquier compuesto dado raramente comprenderá más de alrededor del 10% del peso total de la mezcla. Esta mezcla de subproductos de compuestos de organosilicio puede ser empleada como tal ó si se desea, puede convertirse por hidrólisis en un material resinoso antes de la utilización.

15
20
25
30

Puede emplearse cualquier método conveniente para tratar el material en partículas para hacerle hidrófobo. Cuando el material de organosilicio es un silano volátil tal como metiltriclorosilano, el material en partículas puede ser tratado exponiéndose a los vapores del silano, siendo seguido el tratamiento opcionalmente por exposición del material tratado a la humedad con el fin de efectuar la hidrólisis del recubrimiento de silano. En un método alternativo, el material en partículas puede ser tratado sumergiéndolo en el material de organosilicio o en una solución o dispersión del material de organosilicio. Es preferido este último método cuando el material de organosilicio es, por ejemplo, un diorganopolisiloxano y es sustancialmente no volátil.

25
30

Las partículas sólidas hechas hidrófobas pueden ser depositadas de cualquier forma adecuada sobre la capa contaminante flotante, por ejemplo mediante distribución desde un avión o lanzándolas desde un recipiente bajo la acción de aire comprimido. Cuando se le deposita sobre la zona contaminada el sólido hecho hidrófobo se sumer-



260

5 girá a través del agua a una velocidad mucho menor que el material sin tratar y puede incluso flotar durante un periodo de tiempo considerable. El tiempo de contacto aumentado entre el material en partículas y el contaminante que se obtiene así, mejora la eficacia con la que tiene lugar la aglomeración, particularmente cuando el contaminante está distribuido en capas delgas. También se cree que las mejoras de las propiedades aglomerantes de los sólidos proceden de las características oleófilas que pueden comunicarse a los sólidos a continuación de su tratamiento con el agente hidrofobizante orgánico ó de organosilicio. Después de esta aglomeración el contaminante puede sumergirse con lo que se hace que no sea perjudicial, o bajo ciertas circunstancias puede permanecer flotando durante un periodo de tiempo en forma fácilmente recuperable.

Los siguientes ejemplos ilustran el invento.

Ejemplo 1

15 Fué tratada ceniza de combustible pulverizada por inmersión en una solución al 1% en peso de una mezcla de compuestos de organosilicio en éter de petróleo, comprendiendo la mezcla de compuestos de organosilicio los residuos destilables de alto punto de ebullición obtenidos como subproducto de la reacción de cloruro de metilo con silicio. Después de la inmersión en la solución la ceniza de combustible pulverizada fué extraída dejándola secar por exposición a la atmósfera.

20 La ceniza de combustible pulverizada tratada fué comparada con el material sin tratar depositando diferentes cantidades sobre las superficies de muestras de 20 gr. de petróleo combustible al que se había hecho flotar



sobre la superficie de agua contenida en cierto número de recipientes de vidrio cilíndricos que tenían un diámetro de 7,5 cm:

5 Empleando diferentes cantidades hasta 20 gr. de la ceniza de combustible sin tratar se vió que la ceniza formaba una aglomeración alquitranosa con una parte del petróleo combustible, sumergiéndose entonces la aglomeración hasta el fondo del recipiente. Cuando se depositaron 40 gr. de la ceniza de combustible sin tratar sobre la superficie del petróleo se hundió rápidamente a través de la capa de petróleo arrastrando solamente una pequeña proporción del petróleo con ella.

10 Cuando fué empleada ceniza de combustible tratada en cantidades semejantes hasta 20 gr., se vió que permanecía en contacto con el petróleo en la superficie del agua por un periodo de tiempo mayor que el material sin tratar. Cuando fueron depositados 40gr. de la ceniza de combustible tratada sobre la superficie del petróleo absorbió todo el petróleo en 20 minutos y formó con él una aglomeración alquitranosa que permaneció flotando durante cierto tiempo.

Ejemplo 2

15 Se hizo hidrófoba una cantidad de caolín por inmersión en una solución de residuos de organosilicio destilables de punto de ebullición elevado en la forma descrita para el tratamiento de ceniza de combustible pulverizada en el ejemplo 1.

20 Cuando se depositaron 15 gr. del caolín tratado sobre una capa de 5 gr. de petróleo combustible sobre agua, el caolín y el petróleo formaron un aglomerado aceitoso que permaneció flotando en agua y que podía ser



5 retirado fácilmente. En un experimento comparativo empleando caolín sin tratar, el sólido pasó rápidamente a través de la capa de petróleo formando una aglomeración que se hundió en cinco minutos. Parte del petróleo permaneció flotando sobre el agua.

Ejemplo 3

10 Se trató serrín con una solución de una mezcla de subproductos de compuestos de organosilicio, de acuerdo con la forma descrita en el ejemplo 1 y fué depositado sobre una capa de petróleo combustible flotando sobre la superficie del agua. El serrín y el petróleo se combinaron para formar una masa aceitosa que permaneció flotando y que era fácilmente recuperable.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Gran Bretaña con fecha 22 de Septiembre de 1.965 bajo el Nº 40.406/65 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

- 25 1.- Un procedimiento para el tratamiento de una extensión de agua que tenga en ó cerca de su superficie un contaminante aceitoso y/o alquitranoso, comprendiendo dicho procedimiento depositar sobre una masa del contaminante un sólido en partículas al que se haya
- 30



hecho hidrófobo mediante tratamiento con un agente orgánico o de organosilicio, capaz de comunicar propiedades hidrófobas, mediante lo que se hace que al menos una parte del contaminante se aglomere con el sólido en partículas.

5

2.- Un procedimiento como el reivindicado en el punto 1, en el que el sólido en partículas tiene una densidad mayor que la del agua.

10

3.- Un procedimiento como el reivindicado en el punto 2, en el que el sólido en partículas es caolín, sílice de diatomeas, aceite de combustible pulverizada, polvo de piedra o cal.

15

4.- Un procedimiento como el reivindicado en uno cualquiera de los puntos precedentes, en el que el agente que comunica propiedades hidrófobas es un material de organosilicio.

5.- Un procedimiento como el reivindicado en el punto 4, en el que el material de organosilicio es un organosilano hidrolizable.

20

6.- Un procedimiento como el reivindicado en el punto 5, en el que el organosilano hidrolizable es metiltriclorosilano.

25

7.- Un procedimiento como el reivindicado en el punto 4, en el que el material de organosilicio comprende una mezcla de compuestos destilables de organosilicio obtenida como subproducto de la reacción de cloruro de metilo con silicio.

30

8.- Un procedimiento como el reivindicado en el punto 4, en el que el material de organosilicio es un polisiloxano organosustituido.

26 OCT 1966

5 9.- Un procedimiento como el reivindicado en uno cualquiera de los puntos precedentes, en el que la aglomeración de la masa de aceite y/o alquitrán y el sólido en partículas hecho hidrófobo es recuperada posteriormente.

10.- Un procedimiento para el tratamiento de una extensión de agua que tenga en o cerca de su superficie un contaminante aceitoso y/o alquitranoso.

10 Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 26 OCT 1966

P.A.

Alfredo de Elizaburu
Por Poder

