

382348

~~382346~~



Case 6827/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLAS. C-02
SUBCLASE C

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

por "PROCEDIMIENTO PARA EXCLUIR DEL AGUA LAS SUBSTANCIAS ORGANICAS DISUELTAS; EMULSIONADAS O SUSPENDIDAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

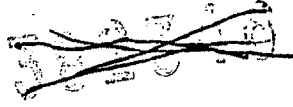
MEMORIA DESCRIPTIVA

El progreso de la industrialización acarrea un creciente acúmulo de aceites gastados, grasas lubricantes, resinas sintéticas líquidas, materias de pintura y colorantes. En muchos casos, sobre todo

5. en la limpieza de instalaciones y máquinas, estas materias se presentan como mezclas heterogéneas con el agua, en forma de emulsiones, de suspensiones o, en el caso de los colorantes, también de soluciones. Estas aguas residuales conducirían a un ensuciamiento inadmi-

10. sible de las aguas corrientes. Ejemplos de fuentes de

382348 = 2 =



tales aguas residuales son los talleres mecánicos, las instalaciones de barnizado, las fábricas de maquinaria, los garajes y las fábricas de barnices, lo mismo que las industrias químicas.

5. También los transportes acarream constante-
mente creciente riesgo de ensuciamiento de las aguas.
Han ocurrido ya algunas catástrofes navales en las
que el contenido de grandes buques petroleros ha
ocasionado el ensuciamiento de regiones enteras del
10. mar y ha conducido al aniquilamiento parcial de la
fauna local. Accidentes de camiones cisternas en las
carreteras han puesto ya en peligro con frecuencia el
aprovisionamiento de agua en amplios sectores.
- Estas desagradables consecuencias de la téc-
15. nica, la industria y el transporte modernos crean la
necesidad de substancias que:
- a) puedan absorber grandes cantidades de dichas
materias de desecho,
 - b) después de cargadas con las materias de desecho,
20. pueden ser separadas facilmente del agua,
 - c) después de separadas del agua, pueden ser quemadas
de manera que quede el menor residuo posible y
 - d) dado que la depuración del agua empieza a recargar
en grado creciente los gastos de fabricación y
25. transporte, sean de fácil asequibilidad y de la

382348

= 3 =



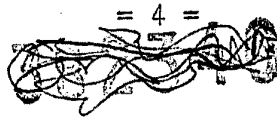
~~382348~~

mayor baratura posible.

No existía hasta ahora ningún agente para la depuración del agua que satisficiera los requisitos a) y d).

5. Objeto de este invento es por lo tanto un procedimiento para excluir del agua las sustancias orgánicas, procedimiento que por vez primera cumple simultáneamente las condiciones prácticas que se han indicado y el cual se caracteriza por ponerse en contacto el agua impura con un polímero orgánico sólido e insoluble en agua, muy disperso de peso molecular medio superior a 1000 y con una superficie específica mayor de $5 \text{ m}^2/\text{g}$, y por separarse del agua el polímero cargado con las impurezas.
10. Los polímeros sólidos muy dispersos de peso molecular superior a 1000 y superficie específica mayor de $5 \text{ m}^2/\text{g}$ constan preferentemente de micropartículas en la esfera de las micras o las submicras. La superficie específica puede incluir también la llamada "superficie interna", tal como aparece en las estructuras porosas o esponjosas. La superficie específica puede determinarse, por ejemplo, mediante adsorción de nitrógeno por el método llamado de BET o simplemente por el método de Haul y Dümbgen
15. (véase Chem. Ing. Technik 32 -1960-, 349 y Chem. Ing. Technik 35 -1963-, 586).
- 20.
- 25.

382348



5. Los polímeros muy dispersos empleados en el procedimiento de este invento pueden ser lineales, ramificados o reticulados. Pueden haberse sintetizado mediante reacciones de polimerización, de policondensación o de poliadi-
ción o por combinaciones de tales reacciones.

10. Ejemplos de polímeros de esta índole son las resinas de policondensación reticuladas, sobre todo los aminoplastos reticulados, como las resinas de urea-fórmaldehído y las resinas de melamina-formaldehído, y asimismo los polímeros vinílicos, como el poliacrilonitrilo.

15. Los polímeros muy dispersos se obtienen por lo general en presencia de coloides protectores o de materias tensioactivas. Al mismo tiempo, para lograr mayores superficies específicas, es necesario mantener condiciones de reacción (concentración, pH, sistema redox) muy específicas. Algunos de estos procedimientos y la estructura y las propiedades de tales polímeros están descritos en la literatura (véase la patente inglesa 1 043 437 y la patente norteamericana 3 428 607,
20. así como Makromol, Chemie 120, 68 - 86 -1968-).

25. El polímero muy disperso puede ponerse en contacto con el agua impura mediante agitación o mediante vibración. Otra posibilidad consiste en hacer pasar el agua impura sobre una capa estacionaria de la substancia polimérica. Si han de eliminarse películas de aceite extendidas sobre superficies de agua, se

382348

= 5 =



esparce o rocía el polímero muy disperso sobre la superficie del líquido lo más uniformemente que sea posible.

5. Si han de separarse emulsiones, se añaden para mayor conveniencia sales inorgánicas, las cuales aceleran la ruptura de la emulsión. Los cationes de los metales plurivalentes, como Al, Fe, Ca y Mg, son particularmente eficaces en este aspecto.

10. La separación del polímero cargado se efectúa por procedimiento mecánico. Por ejemplo, una película de aceite adsorbida en polímero muy disperso puede quitarse de la superficie del agua con peines o redes. Si en una industria se presentan con regularidad aguas residuales cargadas de aceite, grasa, resina o colorantes, es conveniente separar por medio de una instalación filtrante el polímero cargado. El empleo de una materia auxiliar de la filtración, como el kieselgur o los preparados de kieselgur que se hallan en el comercio con la marca registrada "Celite", es útil en este caso.

20. Los polímeros orgánicos muy dispersos captan un múltiplo de su propio peso en aceite, grasa o resina. En este aspecto son decididamente superiores a las materias muy dispersas inorgánicas, como por ejemplo el ácido silícico pirógeno. Para muchas aplicaciones de estos polímeros puede ser importante la capacidad de desintegración en condiciones biológicas.
- 25.

En consecuencia, los polímeros nitrogenados,

382348

~~CONFIDENTIAL~~



- como el poliacrilonitrilo, lo mismo que los polímeros a base de melamina-formaldehído y urea-formaldehído, son los agentes de adsorción preferidos. El polímero de urea-formaldehído reticulado y muy disperso es particularmente preferido a causa de su precio bajo y de la facilidad para fabricarlo.
- 5.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.

EJEMPLO 1

10. En una mezcladora Lödige se mezclan bien:
- 140 partes de polímero muy disperso
 - 140 partes de kieselgur
 - 108 partes de formiato cálcico y
 - 12 partes de aceite de silicona.
15. En concepto de polímero muy disperso se emplea en la prueba 1 una resina reticulada y muy dispersa de melamina-formaldehído, preparada según las indicaciones del Ejemplo 12 de la patente francesa nº 1 453 570.
20. En la prueba 2 se emplea en concepto de polímero muy disperso una resina reticulada de urea-formaldehído preparada según el Ejemplo 1 de la soli-

382348

= 7 =



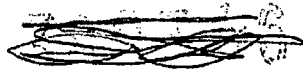
~~382348~~
cidad de patente española nº 365.005.

En la prueba 3 se emplea en concepto de polímero muy disperso un poliacrilonitrilo de $65 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica.

- Para comparación se efectuó una prueba en
5. blanco (prueba 4) con 140 partes de kieselgur solo (superficie específica, $28 \text{ m}^2/\text{g}$) y además una prueba de comparación con 140 partes de aerogel pirógeno de ácido silícico (marca registrada "AEROSIL", de la firma Degussa; superficie específica, 220 m^2) y 140 partes de
10. kieselgur (prueba 5).

La prueba de adsorción de aceite, para evaluar los diversos polímeros muy dispersos, se efectuó de la manera siguiente:

- En un vaso para precipitados se dispersa-
15. ron en 200 partes de agua, con ayuda de una mezcladora vibradora, 8 a 16 partes de aceite para motores, consumido. Se añadieron 4 partes de la mezcla anterior y se prosiguió la vibración por algunos minutos. Se observó cómo el aceite se desprendía de la pared del vaso y era
20. captado por el polímero. Se filtró por succión y se comprobó si el filtrado estaba exento de aceite. En una serie de ensayos con cantidades crecientes de aceite, se determinó la cantidad de aceite que alcanzaba a dar todavía un filtrado sin aceite. Los resultados están expuestos
25. en la tabla que sigue.

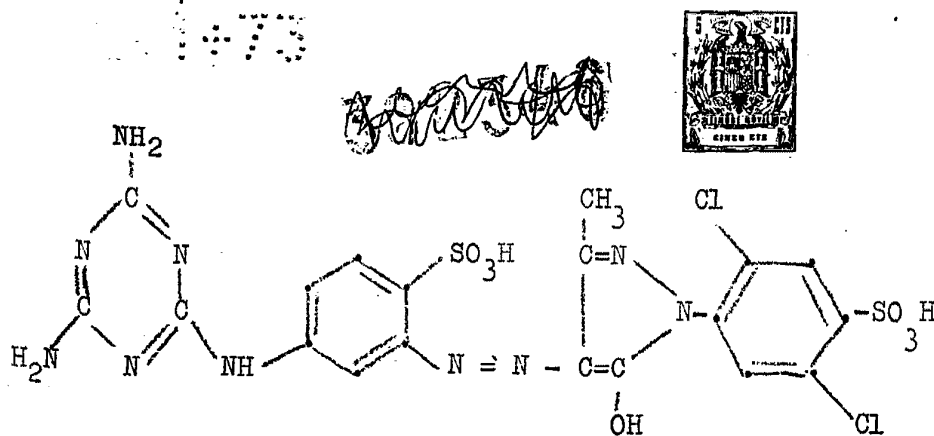


382348

Prueba Nº	Material muy disperso	Superficie específica, m ² /g	Captación máxima de aceite	
			Partes	%
5.	1 Resina de melamina-formaldehído	150	14	350
	2 Resina de urea-formaldehído	75	15	375
	3 Poliacrilonitrilo	65	10	250
10.	4 ... en blanco) (Kieselgur solo)	28	< 8	< 200
	5 (Prueba de comparación) aerogel de ácido salicíco ("AEROSIL")	220	12	300

15. EJEMPLO 2

Una solución de colorante contiene 1 parte del colorante pirazolónico de la fórmula



5. por 1000 partes. El color de la solución es amarillo profundo. Se acidifica hasta pH 2-3, se añaden 7,5 partes de polímero muy disperso de melamina-formaldehído (preparado según el Ejemplo 1 de la patente francesa 1 453 570), se calienta hasta 90°C y se aplica vibración por tres minutos. Al cabo de este tiempo, todo el colorante ha sido captado por el polímero (13,3%). El polímero cargado de colorante se sedimenta bien. La solución suprayacente, absolutamente incolora, puede decantarse con facilidad.
- 10.

EJEMPLO 3

15. Una muestra de aguas residuales contiene 2,5 % en peso de una resina emulsionada para barnices de la composición siguiente:

Aceite de ricino-resina alquí-
dica ("Beckosol 241")

30 partes

382348

[Handwritten signature]



	Resina de melamina-formaldehido eterificada con butanol ("Cibamin M 86")	16,5 partes
	Aceite de silicona (1% en tolueno)	0,5 partes
5.	Dióxido de titanio	28 partes
	Xileno	23 partes
	Butanol	2 partes

- Se agitan 200 partes de la emulsión anterior con 1 parte de un polímero muy disperso de urea-formaldehido según el Ejemplo 1 de la solicitud patente española 365.005 y con 0,5 partes de sulfato de aluminio, y de después de la filtración, se obtiene un agua residual límpida. Su permeabilidad a la luz en las longitudes de onda de 460, 530 y 650 milimicras es de 99,5 %, lo que significa que el
15. agua está desprovista de los componentes de la resina para barnices.

EJEMPLO 4

- Las aguas residuales de una planta de fabricación de resinas epóxicas contienen 1% en peso de resina emulsionada, que corresponde fundamentalmente al éter diglicidílico de bisfenol A. Si se tratan 100 partes de estas aguas residuales con 0,5 partes de un polímero muy disperso de urea-formaldehido cuya preparación está descrita
- 20.

382348

= 11 =



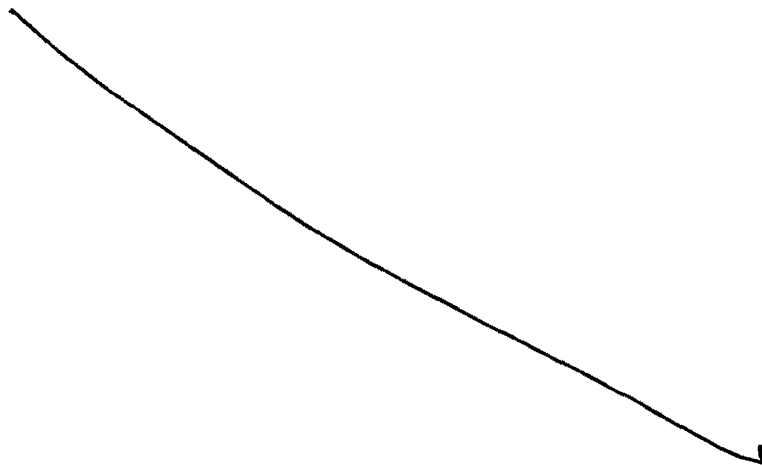
5. en el Ejemplo 1 de la solicitud de patente española 365.005 se obtienen, después de la filtración, unas aguas residuales absolutamente desprovistas de resina, como se desprende de las mediciones de la absorción de luz en 460, 530 y 650 milimicras.

EJEMPLO 5

10. Una emulsión contiene 2,5 % en peso de taladrina (Chevron Soluble TR). 200 partes de esta emulsión se agitan durante 30 minutos con 2,5 partes del agente depurador de aguas residuales que se empleo en la prueba nº 2 del ejemplo anterior 1. Después de la filtración, la permeabilidad del agua a la luz es:

15.	en 460 milimicras	97%
	en 530 milimicras	98%
	en 650 milimicras	100%

El filtrado está prácticamente desprovisto de aceite.



382348

= 12 =

[Handwritten signature]



N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 11754/69 del 1.8.69 y de la solicitud de patente suiza nº 8804/70 del 11.6.70.

5. 1. Procedimiento para excluir del agua las sustancias orgánicas disueltas, emulsionadas o suspendidas, caracterizado por ponerse en contacto el agua impura con un polímero orgánico sólido, insoluble en agua y muy disperso, de peso molecular medio superior a 1000 y de superficie específica superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$, y separarse del agua el polímero cargado de impurezas.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de polímero orgánico, una resina de melamina-formaldehído reticulada, insoluble y muy dispersa.
15. 3. Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado por emplearse, en calidad de polímero orgánico una resina de urea-formaldehído reticulada insoluble y muy dispersa.
20. 4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de polímero orgánico, un poliacrilonitrilo muy disperso.

382348

= 13 =



[Handwritten signature]

5. Procedimiento para excluir del agua las substancias orgánicas disueltas, emulsionadas o suspendidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 13 hojas foliadas y

5. escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 31 de Julio de 1970

P. a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ

[Large handwritten signature]