

3. COPIA

437856

PATENTE DE INVENCION

ICI CASE Dx.27009-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre:

CO2B. 1/18.

PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE AGUA, CONTAMINADA
POR MATERIA SOLIDA EN SUSPENSION Y MICRO-ORGANISMOS.

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en Imperial Chemical House,
Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra.

5 La presente invención se relaciona con la purifi-
cación de agua y más particularmente con un método me-
diante el cual se obtiene agua purificada o potable a
partir de agua contaminada con materia sólida suspendi-
da y que puede contener micro-organismos que son perju-

diciales a los seres humanos y animales.

5 Aguas naturales, por ejemplo, aguas de lagos y ríos, deben ser sometidas a un procedimiento complejo de filtración y tratamiento químico, generalmente con cloro, para asegurar de que estén libres de materia suspendida y microorganismos perjudiciales y hacerlas así apropiadas para beber.

10 Muchos países no industrializados que tienen una economía predominantemente agrícola no tienen disponibles las plantas de tratamiento para proveer un suministro de agua limpia y segura. Este puede también ser el caso aún en países industrializados en áreas que están alejadas de los principales centros de población e industria. En tales circunstancias el pueblo tiene que confiar en agua tomada directamente de ríos, arroyos, lagos, o de pozos; con el consiguiente peligro para la salud.

15 También puede ser deseable que agua para un propósito agrícola o industrial pueda ser extraída directamente de un río o lago, pero esto se hace difícil e impráctico debido a la cantidad de materia suspendida fina en el agua.

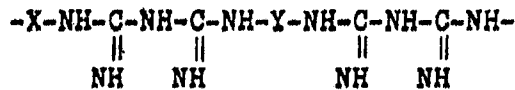
20 Dicha materia a menudo se deposita muy lentamente, e intentos de filtración conducen rápidamente a filtros bloqueados. También existe el peligro de bloquear bombas utilizadas para llevar el agua desde su fuente al punto de uso, y también el bloqueo de tuberías estrechas y orificios tales como pulverizadores que pueden ser parte de un sistema agrícola e industrial. También es deseable que el agua esté libre de micro-organismos, por ejemplo, algas, que pueden causar desarrollos viscosos dentro de tuberías y llevar al bloqueo de boquillas, pulverizadores, etc.

25

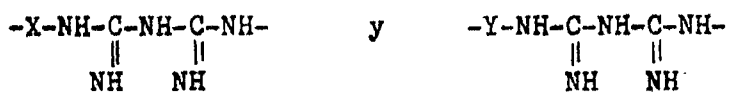
30

Se ha hallado que agua contaminada puede substancialmente liberarse de materia s6lida suspendida y simult6neamente parcial o completamente liberarse de micro-organismos mediante la adici6n al agua de ciertas biguanidas polimeras.

De acuerdo con la presente invenci6n se provee un m6todo para la purificaci6n de agua que est6 contaminada con materia s6lida suspendida y micro-organismos, que comprende agregar al agua contaminada una biguanida polimera o una sal de la misma en una cantidad suficiente para substancialmente flocular y precipitar la materia s6lida suspendida y exterminar por lo menos parte de los micro-organismos, teniendo la biguanida polimera en su forma de base libre una unidad polimera repetida representada por la f6rmula:



donde X e Y, que pueden ser iguales o diferentes, representan grupos de puente $-(\text{CH}_2)_n-$ y $-(\text{CH}_2)_m-$ respectivamente, teniendo n y m valores de 3 a 12, o X e Y representan otros grupos de puente en donde, tomados juntamente, el n6mero total de 6tomos de carbono directamente interpuestos entre los pares de 6tomos de nit6geno unidos por X e Y es de 10 a 16, en donde la biguanida polimera comprende una mezcla de polimeros en donde las cadenas de polimero individual son de longitudes diferentes, siendo el n6mero de unidades de polimero individuales



5 tomadas juntamente en cualquier cadena de polímero de 3 a 80; y en donde los grupos que terminan las cadenas de polímero, cuyos grupos son iguales o diferentes, se seleccionan entre $-NH_2$, $-NH-C-NHCN$ y $-NH-C-NH-C-NR_1R_2$

10

en donde R_1 es hidrógeno o un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático sustituido o insustituido que contiene de 1 a 18 átomos de carbono y R_2 es un radical de hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático sustituido o insustituido que

15

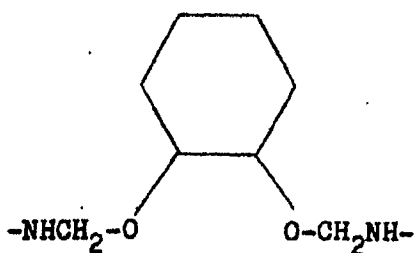
contiene de 1 a 18 átomos de carbono. Los grupos de puente X e Y pueden consistir en cadenas de polimetileno, opcionalmente interrumpidas por heteroátomos, por ejemplo oxígeno, azufre o nitrógeno, X e Y también pueden incorporar núcleos cíclicos que pueden estar saturados e insaturados, en cuyo caso el número de átomos de carbono directamente interpuestos entre los pares de átomos de nitrógeno unidos por X e Y se toman como incluyendo aquel segmento del grupo o grupos cíclicos que es más corto. Así, el número de átomos de carbono directamente interpuesto entre los átomos de nitrógeno en el grupo

20

25

30

5

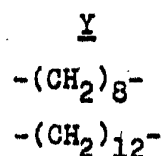
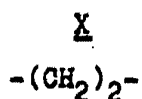


es 4 y no 8.

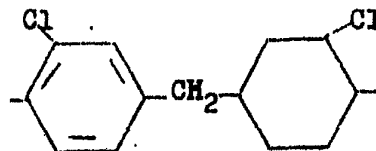
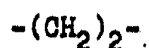
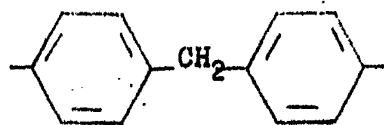
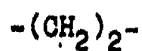
10

Ejemplos de biguanidas polímeras que pueden utilizarse se indican a continuación, siendo cada compuesto definido por los radicales de puente divalentes X e Y en la fórmula general:

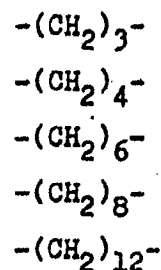
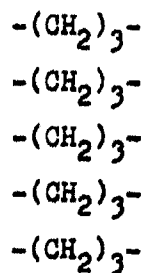
15



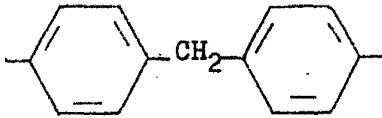
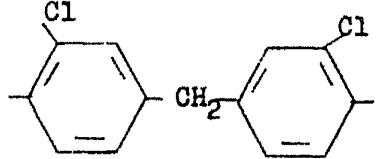
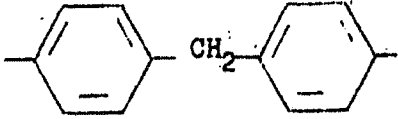
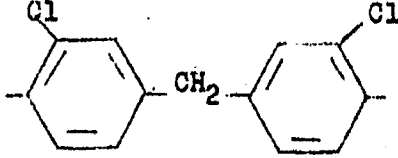

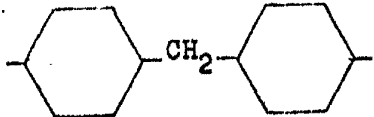
20

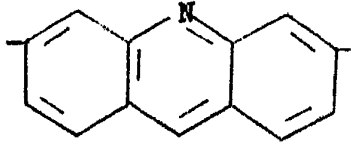
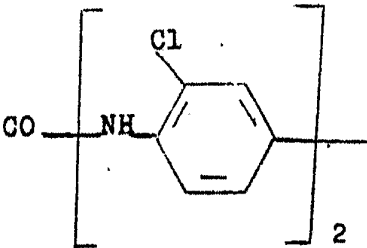
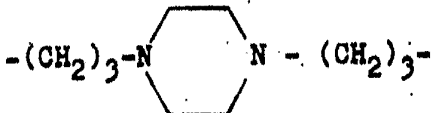
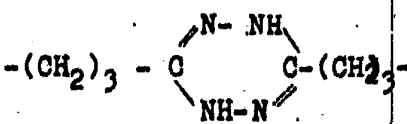


25



30

<u>X</u>	<u>Y</u>
5	
	
10	$-(CH_2)_3-$
	$-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH-$
	$(CH_2)_2-$
	$-(CH_2)_4-$
	$-(CH_2)_6-$
15	$-(CH_2)_8-$
	$-(CH_2)_{12}-$
	
20	
	
25	
	
30	

<u>X</u>	<u>Y</u>
5 -(CH ₂) ₇ ⁻ -(CH ₂) ₆ ⁻ -(CH ₂) ₁₀ ⁻	-(CH ₂) ₇ ⁻ -(CH ₂) ₁₀ ⁻ -(CH ₂) ₁₀ ⁻
10 -(CH ₂) ₆ ⁻	
15 -(CH ₂) ₆ ⁻	
20 -(CH ₂) ₆ ⁻	
25 -(CH ₂) ₆ ⁻	

20

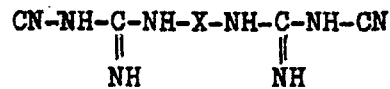
La biguanida polimera preferida para uso en la presente invención es poli(hexamtilen biguanida).

25

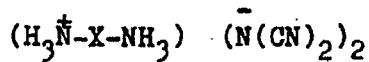
Este material se emplea preferentemente en la forma de su sal de clorhidrato, que convenientemente se utiliza como una solución acuosa al 20 % p/p (es decir, 100 partes en peso de la solución contiene 20 partes en peso del agente activo).

30

Pueden prepararse biguanidas polimeras mediante la reacción de una bisdiciandiamida que tiene la fórmula:



5 con una diamina $\text{H}_2\text{N-Y-NH}_2$, donde X e Y tienen los significados definidos anteriormente; o mediante la reacción entre una sal de diamina de dicianimida que tiene la fórmula:



10 con una diamina $\text{H}_2\text{N-Y-NH}_2$ donde X e Y tienen los significados indicados anteriormente. Estos métodos de preparación se describen en las patentes inglesas nos. 702.268 y 1.152.243 respectivamente, y cualquiera de las biguanidas polímeras allí descritas pueden utilizarse de acuerdo con la presente invención.

15 Las biguanidas polímeras preparadas de acuerdo con cualquiera de los procedimientos anteriormente descritos tendrán las cadenas de polímeros terminadas en ya sea un grupo de aminoclorhidrato o en un grupo $-\text{NH}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CN}$, y el grupo de terminación puede ser igual o diferente en cada cadena de polímero.

20 Las biguanidas polímeras que parcial o totalmente terminan en un grupo $-\text{NH}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{NR}_1\text{R}_2$ (en el caso en que solo un extremo de la cadena de polímero termina en dicho grupo, el otro extremo terminará en un grupo de aminoclorhidrato o en un grupo $-\text{NH}-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CN}$) se preparan haciendo reaccionar

30

1 mol de dicianimida o una cantidad equivalente de una sal de metal de la misma con aproximadamente 0,5 mol de una diamina de la fórmula $H_2N-X-NH_2$ y haciendo reaccionar el producto así obtenido con una mezcla de una diamina de la fórmula $H_2N-Y-NH_2$ y una monoamina de la fórmula R_1R_2NH , en donde X, Y, R_1 y R_2 tienen los significados definidos anteriormente. La preparación de estas biguanidas polímeras de cadena detenida se describe ampliamente en la patente inglesa n° 1.167.249. El grado hasta el cual la biguanida

10 polímera termina en grupos $-NH-\underset{\text{NH}}{\underset{||}{C}}-NH-\underset{\text{NH}}{\underset{||}{C}}-NR_1R_2$ depende de

las proporciones relativas de la diamina $H_2N-Y-NH_2$ y la monoamina R_1R_2NH que se utilizan, y variando esta proporción pueden obtenerse productos en donde las cadenas de polímero están substancialmente terminadas en su totalidad por dichos grupos o en donde, en término medio, las cadenas de polímero terminan así solo parcialmente.

Se sabe que biguanidas polímeras poseen fuertes propiedades antibacterianas e inhiben así el desarrollo de hongos. Sin embargo, hasta ahora no han demostrado provocar la floculación de materia sólida suspendida en agua. Como resultado de esta combinación de propiedades antibacterianas floculantes, debe convertirse agua contaminada sucia en agua apropiada para el consumo humano mediante la adición de una cantidad apropiada de una biguanida polímera. Se comprenderá que la cantidad de biguanida polímera que debe agregarse al agua para precipitar materia sólida suspendida y hacer al agua apropiada para beber dependerá del grado de contaminación del agua. Así, es deseable que agua que contiene una elevada concentración de materia suspendi-

da se deje primeramente reposar durante cierto tiempo para permitir que se depositen las partículas más gruesas, y tratar solamente el agua sobrenadante resultante que contiene materia particulada dividida muy finamente, de lo contrario la cantidad de biguanida polímera utilizada será excesiva y agregará innecesariamente al costo del tratamiento. Por razones indicadas anteriormente, no es posible definir con gran precisión la cantidad de biguanida polímera requerida para tratamiento de una cantidad determinada de agua. Como una guía general se ha hallado que niveles muy pequeños de concentración de la biguanida, por ejemplo, tan bajo como 0,001 % ó aún 0,0001 % en peso del agua, puede ser suficiente para liberar el agua de la materia suspendida y bacterias a niveles muy bajos de contaminación, pudiendo ser necesario un nivel algo superior, por ejemplo, de 0,02 a 0,2 %, para asegurar que no permanece ninguna bacteria viable en el agua. Bajo circunstancias excepcionales, sin embargo, puede requerirse la adición de hasta 1 % de una biguanida polímera para obtener agua libre de bacterias completamente clara a partir de una fuente fuertemente contaminada.

Después de haberse agregado la biguanida polímera al agua contaminada, la mezcla se deja reposar para asegurar la precipitación de la mayoría, sino toda la materia sólida y una exterminación total de bacteria. Preferiblemente el agua purificada resultante se prepara luego del sedimento mediante cualquier método conveniente, por ejemplo, por decantación, sifonación o filtración. La floculación de materia suspendida en agua cuando se trata con una biguanida polímera generalmente ocurre rápidamente y bajo las

circunstancias más favorables la precipitación puede completarse en 15 minutos. En el caso de agua contaminada por arcilla, suspendida, sin embargo, puede requerirse un período mucho mayor, y una precipitación completa puede no obtenerse en un tiempo razonable. Se apreciará que el agua puede liberarse de contaminación bacteriana y hacerse así potable aún si contiene todavía vestigios de materia sólida suspendida. Así, si solo se desea liberar el agua de materia suspendida, siendo el contenido bacteriano de importancia secundaria, entonces un tratamiento con una biguanida polimera tan corto como 15 minutos puede ser suficiente. Si una liberación completa de contaminación bacteriana es de primordial importancia entonces será necesario un tratamiento de 1 hora a 24 horas, de acuerdo con la concentración de la biguanida polimera empleada. Un breve tratamiento destinado solamente a precipitar materia sólida tendrá naturalmente cierto efecto en el contenido bacteriano del agua tratada. Este breve tratamiento generalmente clarificará y purificará agua contaminada hasta el grado en que será aceptable para la descarga directa a río. El agua así obtenida generalmente contendrá vestigios de la biguanida polimera que permanece del proceso de tratamiento, pero estos compuestos tienen una toxicidad mamífera muy baja y el agua es segura para beber sin ningún riesgo de efectos perjudiciales. El agua preferiblemente no contiene más de 200 partes por millón de biguanida polimera residual.

La presente invención también provee la posibilidad de reutilizar agua que ya ha sido utilizada para algunos propósitos, como agua potable. Así, agua que ha sido utilizada, por ejemplo, para lavar plantas alimenticias tales

como batatas, zanshorias o lechuga, y que está bien contaminada por lo tanto por tierra suspendida y bacterias, puede convertirse en agua potable mediante el método de la presente invención.

5 Si bien las biguanidas polímeras son excelentes floculantes de por sí para materias sólidas suspendida en agua, pueden, si se desea, utilizarse juntamente con otros floculantes no tóxicos cuando las circunstancias así lo determinen.

10 La presente invención ilustra pero no se limita por los siguientes ejemplos en donde las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

15 Se agitaron aproximadamente 50 partes de tierra en 1.500 partes de agua hasta que el agua se volvió visiblemente turbia. Las partículas más pesadas de tierra se dejaron depositar y se eliminó por decantación 1.000 partes del agua que contenía materia particulada muy fina que no se depositó y se dividió en cinco muestras separadas cada una de 200 partes.

20 Una solución acuosa al 20 % p/p de clorhidrato (hexamtilen biguanida) se agregó a cuatro de las muestras en cantidades de 5 %, 1 %, 0,1 % y 0,01 % respectivamente, correspondiendo las concentraciones de agente efectivo en las
25 muestras de 1 %, 0,2 %, 0,02 % y 0,002 % respectivamente. La quinta muestra se dejó sin tratar como un control. Todas las muestras se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 16 horas y luego se examinaron con relación a la turbidez y recuento bacteriano total.

30 Los resultados obtenidos se indican en la siguiente

tabla:

	Cantidad de biguadina agregada (como agente 100 % efectivo)	Claridad del agua	Recuento bacteriano total (células/ml)
5	Nada (control)	Muy turbia	$1,41 \times 10^5$
		Ninguna clarificación	
	0,002 %	Agua aclarada	$1,27 \times 10^3$
		Se precipitó materia particulada	
10	0,02 %	Agua aclarada	60
		Se precipitó materia particulada	
	0,2 %	Agua aclarada	10
15		Se precipitó materia particulada	
	1,0 %	Agua aclarada	10
		Se precipitó materia particulada	
20			

De estos resultados es evidente que 0,2 % de clorhidrato de poli(hexametilen biguanida) es efectivo para limpiar el agua y exterminar las bacterias.

25 Ejemplo 2

Muestras de agua que habían sido separadamente utilizada para el lavado de puerro, lechuga y zanahorias se trató con una solución acuosa al 20 % p/p de clorhidrato de poli(hexametilen biguanida) en cantidades de 0,1 %, 0,05%
30 0,02 %, 0,01 % y 0,005 %, correspondiendo a concentraciones

de agente efectivo en cada muestra de agua de 0,02%, 0,01%, 0,004%, 0,002% y 0,001% respectivamente. Se retuvieron muestras de agua de lavado no tratadas como controles.

5 En cada caso una gota de 0,05 ml de agua se tomó de cada muestra y se colocó en placas secas de Agar de patata dextrosa. Estas se incubaron durante la noche (16 horas) a 25°C y luego se examinaron con relación al desarrollo del micro-organismo. Los resultados fueron los siguientes:

10	Concentración de Clorhidrato de biguanida polimera.	Muestras de agua de lavado de puerro y lechuga	Muestras de agua de lavado de zanahorias
	0,02	-	-
	0,01	-	-
15	0,004	-	-
	0,002	-	+
	0,001	-	+
	no tratado	+	+

20 Llave - = ningún desarrollo bacteriano
+ = desarrollo bacteriano

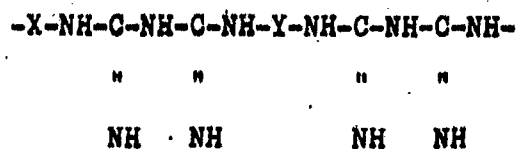
25 Es evidente de estos resultados que el tratamiento de agua de lavado de puerro y lechuga fué adecuadamente desinfectada por 0,001% de clorhidrato de biguanina polimera, y el agua del lavado de zanahoria fué adecuadamente desinfectada por 0,004% de clorhidrato de biguanina polimera.

N O T A

30 Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe ha-

5 cerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuan-
to no alteren su principio fundamental. También se hace
constar que el invento corresponde a una solicitud de Pa-
tente presentada en Inglaterra con el número 22782/74 de
22 de mayo de 1974, acogiéndose por lo tanto a los benefi-
cios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
siendo lo que constituye la esencia del referido invento
y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años
10 en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE
AGUA, CONTAMINADA POR MATERIA SOLIDA EN SUSPENSION Y MICRO-
ORGANISMOS ; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para la purificación de agua, con-
taminada por materia sólida en suspensión y micro-organis-
mos, caracterizado porque se añade, al agua contaminada,
una biguanida polimérica o una sal de la misma, en cantidad
suficiente para flocular y precipitar sustancialmente la
materia sólida en suspensión y destruir por lo menos parte
de los micro-organismos, teniendo la biguanida polimérica,
20 en su forma de base libre, una unidad polimérica recurrente
representada por la fórmula



25 en la que X e Y, que pueden ser iguales o diferentes, repre-
sentan grupos puente $-(CH_2)_n-$ y $-(CH_2)_m-$ respectivamente,
teniendo n y m valores de 3 a 12, o X e Y representan otros
30 grupos puente en los cuales, tomados conjuntamente, el núme

terizado porque la poli(hexametilénbiguanida) se encuentra en forma de su sal hidrocioruro.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la biguanida polimérica se añade al agua contaminada, para dar una concentración de 0,0001 a 1% en peso basado en el peso de agua.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la biguanida polimérica se añade al agua para dar una concentración de 0,02 a 0,2 % en peso.

7.- Procedimiento para la purificación de agua, contaminada por materia sólida en suspensión y micro-organismos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 17 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, -3 OCT. 1975

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.

L. DOMÍNGUEZ ACEVEDO Y MOJER
Firmado: L. Gómez Fernández

