

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	445507	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	25 FEB. 1976	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 25 08 246.6	(32) FECHA 26.2.75	(33) PAIS ALEMANIA
(43) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL B01D 1/02C	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA RETIRAR COMPUESTOS IONICOS HIDROSOLUBLES DE SOLUCIONES ACuosAS		
(71) SOLICITANTE BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana		
(78) INVENTOR (ES) Hans-Heinz Mülls., Jochen Koll		
(72) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. Jaime Gómez-Acebo y Modet, Agente Oficial de la P.I.		

**POOR
QUALITY**

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 057-SPA.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA RETIRAR COMPUESTOS IONICOS
HIDROSOLUBLES DE SOLUCIONES ACUOSAS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento
para retirar compuestos iónicos disueltos de las soluciones
acuosas, especialmente de las aguas residuales, por ejemplo,
de aquéllas de las tintorerías y tenerías. Las aguas residua-
5 les de las tintorerías, tenerías y de la fabricación de colo-

rantes contienen, en la mayoría de los casos, compuestos iónicos disueltos tales como colorantes iónicos, curtientes iónicos, auxiliares de la tintorería iónicos y agentes tensioactivos iónicos o sus productos previos.

5 La eliminación de estos compuestos iónicos de las soluciones acuosas es difícil y costosa, especialmente cuando éstos, como en las aguas residuales, se presentan en una concentración relativamente reducida.

10 Así, por ejemplo, en la precipitación de los compuestos iónicos con agentes de precipitación orgánicos (véase, por ejemplo, la patente suiza 456 475) o inorgánicos y ulterior separación mecánica se ha de trabajar manteniendo condiciones estrechamente limitadas (por ejemplo, concentración, valores pH, etc.). En la mayoría de los casos se ha de trabajar
15 también con un exceso en agente de precipitación para retirar los compuestos iónicos disueltos en forma lo más completa posible. El procedimiento es lento y prácticamente no se puede realizar en forma continua.

20 Con la permeación a presión directa, tal y como se describe, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 2 204 725 y 2 358 080, sólo se pueden lograr debido a la capacidad de retención alta de las membranas adaptadas a las moléculas a separar, también a presiones más altas, sólo unas densidades de filtración reducidas.

25 Se ha descubierto ahora un procedimiento, que, en forma sencilla y eficaz, permite la eliminación de los compuestos iónicos de sus soluciones sin presentar las desventajas acabadas de describir.

30 Este procedimiento se caracteriza porque a la solución a tratar en una primera etapa se le agrega un formador

de sal hidrosoluble, preferentemente de alto peso molecular, que está cargado en forma opuesta al compuesto iónico a retirar, preferentemente en una cantidad suficiente para la formación de sal prácticamente completa del compuesto iónico, y a continuación esta solución así tratada previamente se somete a una ultrafiltración.

Debido al aumento de la molécula de los compuestos iónicos a separar resulta posible emplear en la ultrafiltración membranas semipermeables, que no puedan retener los compuestos iónicos no tratados previamente. Tales membranas presentan ya con presiones bajas unas intensidades de corriente de filtración altas. Se emplean aquí membranas cuyo límite de separación nominal se encuentra por encima de pesos moleculares de 500 hasta pesos moleculares de 2.000.000, preferentemente superiores a pesos moleculares de 10.000.

Mediante la adición de los formadores de sal hidrosolubles, preferentemente de alto peso molecular, no se logra una floculación o precipitación total mecánicamente filtrable, sino sólo un aumento de la molécula de los compuestos iónicos a retirar. Una floculación parcial o la presencia de una solución coloidal, que tiene la desventaja de no ser filtrable con los demás filtros, sin embargo, no perjudican. El procedimiento de la presente invención exige solamente que las fases a ambos lados de la membrana hayan de ser fluidas y que no se presente ninguna formación de torta de prensado en la membrana.

Como ya se ha descrito, el formador de sal de alto peso molecular a agregar ha de llevar la carga opuesta a la de los compuestos iónicos a retirar. De esto se desprenden dos terrenos de aplicación para el procedimiento de la presente

invención:

La eliminación de compuestos aniónicos con formadores de sal de alto peso molecular catiónicos hidrosolubles y la eliminación de compuestos catiónicos con formadores de sal aniónicos de alto peso molecular hidrosolubles.

Formadores de sal catiónicos adecuados, preferentemente de alto peso molecular, son, por ejemplo, los compuestos amónicos cuaternarios, cuyo peso molecular se encuentra preferentemente entre 300 y 2.000.000. Bajo grupos amónicos se entienden también los grupos piridinium, hidrazinium, guanidinium y los compuestos amonium cíclicos. En la serie de bajo peso molecular se puede tratar también, por ejemplo, de colorantes catiónicos, que se emplean como formadores de sal. En la zona de alto peso molecular entran en consideración los polímeros que contienen grupos amonium, los policondensados y los productos de poliadición. Los grupos amonium sirven tanto como grupos formadores de sal como también grupos que los hacen hidrosolubles. La solubilidad en agua se puede apoyar además mediante la presencia de grupos polioxi-etileno. Por ejemplo, entran en consideración aminas de éster de ácido polycarboxílico cuaternizadas, las sales de los productos de reacción de epiclorohidrina y bis-(aminoalquil)-alquilaminas y los productos de condensación de aminas alifáticas con compuestos de dihalógeno alifáticos, además los productos de reacción hidrosolubles de formaldehído, diciandiamida, cloruro amónico y de un compuesto que contiene, como mínimo una vez, la agrupación $-N = C \begin{matrix} \swarrow N \\ \searrow N \end{matrix}$. Compuestos de esta clase se describen, por ejemplo, en las patentes alemanas 671.704, 751.174, 763.183, 833.708, 895.439 y 924.511.

Como compuestos aniónicos a retirar sean menciona-

dos como ejemplo:

1. Colorantes aniónicos hidrosolubles, especialmente aquéllos con grupos ácido sulfónico y/o ácido carboxílico. Sean aquí mencionadas las sales alcalinas o amónicas de los así llama-
5 dos colorantes de lana ácidos, de los colorantes reactivos o de los colorantes de algodón sustantivos, de la serie azóica, antraquinónica y ftalocianínica. Como colorantes azóicos entran en consideración los colorantes mono- y disazóicos, libres de metal y metalizables, que contienen uno o varios
10 grupos ácido sulfónico, los colorantes monoazóicos, disazóicos y formazánicos, que contienen metal pesado, esto es, que contienen cobre, cromo o cobalto, y los colorantes monoazóicos metalizados, que contienen, ligado a un átomo de metal,
15 2 moléculas de colorante azóico. Como colorantes antraquinónicos son de mencionar especialmente los ácidos 1-amino-4-aril-amino-antraquinon-2-sulfónico y como colorantes ftalocianínicos especialmente las ftalocianinas de cobre sulfonadas o las amidas ftalocianinarílicas.
2. Blanqueadores ópticos aniónicos, tales como, por ejemplo,
20 de la serie estilbena, triazina y cumarina.
3. Agentes tensioactivos aniónicos, tales como ácidos lignin-sulfónicos, los productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído, así como ulteriores tensioac-
25 tivos aniónicos, tal y como se describen en Ullmann, 3ª edición, tomo 16, capítulo "Tenside" y por K. Lindner; "Tenside, Textilhilfsmittel, Waschrohstoffe", 2ª edición, tomo I.
4. Curtientes aniónicos y agentes auxiliares de tejido, tales como alquilnaftalinsulfonatos, bencenosulfonatos, ácidos carboxílicos aromáticos, celulosa carboximetilica y otros más,
30 que también se describen por K. Lindner, "Tenside, Textil-

hilfsmittel, Waschrohstoffe", 2ª edición, tomo II.

5. Complejos de metal, que se han formado de soluciones acuosas conteniendo iones de metal por adición de formadores de complejos aniónicos. Tales formadores de complejos son, por ejemplo, ácido 0,0'-dihidroxiazobencenosulfónico y sus derivados, ácido 0,0'-estilbensulfónico y sus derivados, así como ácidos arilaminsulfónicos y sus productos de alquilación de nitrógeno.

Formadores de sal aniónicos son los compuestos con pesos moleculares de 300 hasta unos 2.000.000, que como grupos formadores de sal y que los hacen solubles en agua llevan grupos sulfo o grupos carboxilo; como grupos que los hacen solubles entran, además, en consideración los grupos polioxietilénicos.

Formadores de sal aniónicos de alto peso molecular, adecuados, son, por ejemplo, los ácidos poliacrílicos, las poliacrilamidas, parcialmente saponificadas, los ácidos poliestirenosulfónicos, los ácidos resínicos, tales como el ácido abietínico, los productos de condensación como ácidos sulfónicos aromáticos con formaldehído.

Como compuestos catiónicos a eliminar entran, especialmente, en consideración los colorantes catiónicos, tales como las sales y sales dobles de haluro metálico, especialmente los colorantes metínicos o bien azametínicos, que pueden contener los más distintos anillos heterocíclicos, así como los colorantes de la serie difenilmetano, trifenilmetano, oxazina, tiazina y 1,2-pirano, y también las sales colorantes de la serie arilazónica y antraquinónica con grupos onium externos, así como, asimismo, los blanqueadores ópticos catiónicos.

Asimismo, también los agentes tensioactivos catiónicos, tales como, por ejemplo, las sales amónicas, los compuestos amónicos cuaternarios, las sales de fosfonium y las sales de sulfonium, tal y como se mencionan también en la literatura de Ullmann y Lindner.

Como agentes auxiliares de teñido catiónicos entran en consideración, por ejemplo, los compuestos amónicos cuaternarios de ácido graso con serie $C_{12}-C_{20}$ -alquilo y las sales amónicas biscuaternarias.

A las soluciones acuosas, que, por lo general, contienen aproximadamente un 0,01 % hasta un 5 % de los compuestos iónicos a eliminar, se les agrega preferentemente la cantidad de formador de sal de alto peso molecular hidrosoluble necesaria hasta la formación de sal prácticamente completa. La proporción cuantitativa depende, naturalmente, en gran escala de la clase y del peso molecular, así como también del compuesto iónico a eliminar, así como igualmente de los formadores de sal de alto peso molecular. Por lo general, la cantidad de los formadores de sal de alto peso molecular agregado no será superior a la cantidad de los compuestos iónicos a eliminar. Referido a los compuestos iónicos a retirar se agregan un 0,1 - 100 % en peso, preferentemente un 1 - 50 % en peso de los formadores de sal de alto peso molecular.

La formación de sal y la ultrafiltración se efectúan según la clase de las membranas, por lo general, a temperaturas desde unos $10^{\circ}C$ hasta $90^{\circ}C$, preferentemente a temperatura ambiente. El pH de la solución a tratar no es crítica, ya que hoy se dispone de membranas para cualquier pH. El pH se deberá, naturalmente, adaptar en la ultrafiltración a las necesidades de la membrana empleada. Las presiones se encuentran en

unos 0,5 - 60 bar de sobrepresión, según la clase de membrana empleada.

5 Membranas utilizables según la presente invención son aquéllas de celulosa, de di- o bien triacetato de celulosa o aquéllas de polímeros sintéticos tales como nylon, poli-
olefinas, polisulfonas, etc., tal y como se describen en la literatura del ramo, por ejemplo, en U.F. Franck, Dechema -
Monographie 75 (1974), 1452 - 1485 9/37.

10 La membrana deberá ser, en todos los casos, de una clase que sea permeable a los compuestos iónicos a retirar no tratados con los formadores de sal de alto peso molecular, pero, sin embargo, impermeable para los compuestos iónicos tratados con los formadores de sal polímeros.

15 Además de las ventajas ya mencionadas el procedimiento se caracteriza asimismo porque se puede realizar en forma continua ampliamente libre de entretenimiento.

20 Los compuestos iónicos, que se han aislado por el procedimiento descrito de la formación de sal con formadores de sal de alto peso molecular y ulterior ultrafiltración bajo presión, se pueden, siempre que la técnica de aplicación lo permita, emplear en forma de sus sales para procesos de ennoblecimiento, tales como para el teñido por hilado, curtido, pretratamiento y acabado de textiles.

Ejemplo 1

25 1 litro de una solución acuosa al 0,1 % del colorante aniónico CI Direct Blue 78 (C.I. 34200) se mezcla bajo fuerte turbulencia a temperatura ambiente con 50 cc de una solución acuosa del producto de condensación que contiene grupos amonium de dicianidamida, sal de guanidina y formaldehído se-

gún el ejemplo 2 de la patente alemana 895 439. La solución acuosa empleada del formador de sal contiene 1,4 g de nitrógeno/litro de solución.

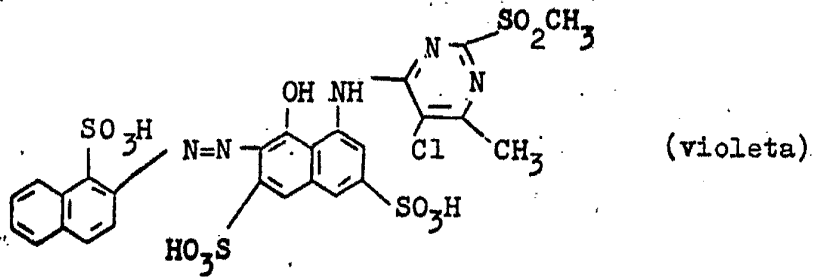
5 La solución resultante tiene un pH de 5 y se ultra-
filtra a temperatura ambiente bajo una sobrepresión de 2,5
bar. Se emplea una membrana de 40 cm² de tamaño con límite de
separación molecular de 50.000 (membrana anisotrópica de un
copolímero de vinilo). En 3,5 horas se obtienen 900 cc de per-
meato que está desteñido en un 95 %. El desteñido se determi-
10 nó mediante mediciones de transmisión de la solución de parti-
da y del permeato a 450,550 y 620 nm con un fotómetro espec-
tral FM4 de la firma Zeiss. Los porcentajes se refieren a la
longitud de onda con el valor más desfavorable.

Ejemplos 2 - 15

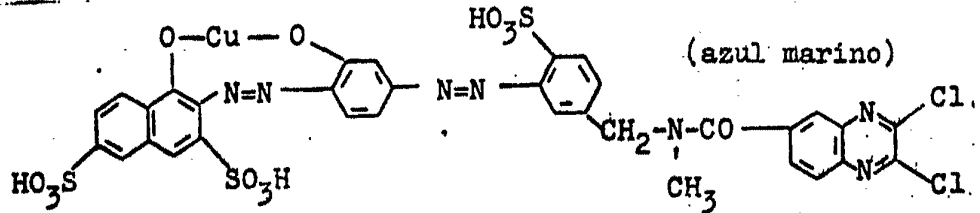
15 Bajo condiciones similares como descrito en el ejem-
plo 1, con reducidas variaciones de las cantidades de forma-
dor de sal agregado y del pH, se pueden eliminar los siguien-
tes colorantes de sus soluciones:

- | | | |
|----|---------------------------------|------------|
| 20 | 2. CI Direct Red 79 | (CI 29065) |
| | 3. CI Direct Brown 100 | (CI 35800) |
| | 4. CI Acid Red 73 | (CI 27290) |
| | 5. CI Direct Red 152 | (CI 28360) |
| | 6. CI Direct Yellow 11 | (CI 40000) |
| | 7. CI Acid Red 134 | (CI 24810) |
| 25 | 8. CI Acid Yellow 48 | (CI 18970) |
| | 9. CI Acid Blue 117 | (CI 17055) |
| | 10. CI Acid Blue 40 | (CI 62125) |
| | 11. CI Fluorescent Brightener 9 | (CI 40621) |

12. Colorante reactivo de fórmula

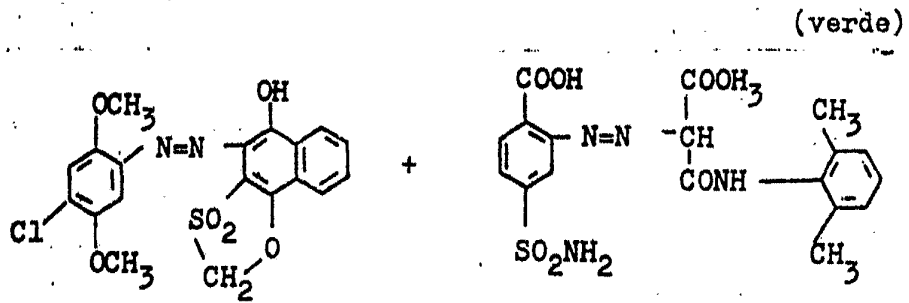


13. Colorante reactivo de fórmula

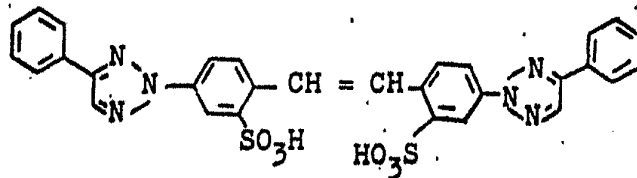


5 14. Colorante complejo de metal de fórmula

Complejo mixto de Cr de



15. Blanqueador de fórmula



Ejemplo 16

1 l de una solución acuosa al 0,1 % de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído (H. Rath; Lehrbuch d. Textilchemie, página 661), que se emplea como agente de dispersión, agente auxiliar para el teñido y curtiembre, se mezcla a temperatura ambiente con 50 cc de una solución formadora de sal, como descrito en el ejemplo, pero que, sin embargo, contiene 2,8 g de nitrógeno por litro, bajo fuerte turbulencia.

La solución resultante se ultrafiltra a un pH de 6, temperatura ambiente y una sobrepresión de 2 bar con las mismas membranas como en el ejemplo 1. El permeato obtenido (900 cc después de 3 horas) contiene, según el análisis por medición de transmisión como en el ejemplo 1, menos de un 10 % de la cantidad original de agente tensioactivo.

Ejemplo 17

1 litro de una solución acuosa al 0,05 % del colorante catiónico CI Basis Red 18 (C.I. 11085) se mezcla bajo fuerte turbulencia con 50 cc de una solución acuosa al 0,5 % de un producto de condensación de ácido naftalinsulfónico y formaldehído (H. Rath; Lehrbuch d. Textilchemie, página 661).

Una ulterior ultrafiltración de la solución a un pH de 3,6, temperatura ambiente y una sobrepresión de 2 bar con una membrana (40 cm²) con el límite de separación molecular 50.000 da 900 cc de un permeato totalmente incoloro en el plazo de 4 horas.

Ejemplos 18 - 22

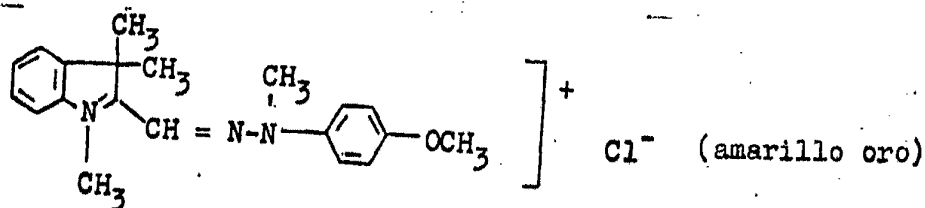
Bajo condiciones similares como descritas en el ejemplo

plo 14, se pueden eliminar con ligeras variaciones de la cantidad del formador de sal y del pH los siguientes colorantes de sus soluciones:

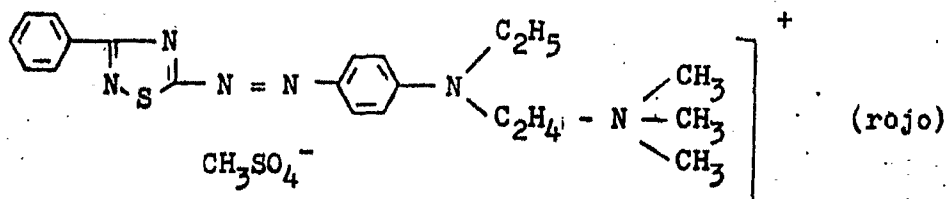
18. CI Basic Blue 5 (CI 42140)

5 19. CI Basic Violett 16 (CI 48013)

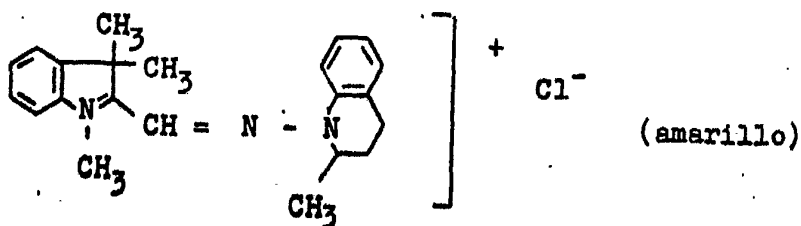
20. Colorante básico de fórmula



21. Colorante básico de fórmula



10 22. Colorante básico de fórmula



Con resultados similares se emplea también una membrana anisotrópica de polisulfonas con un límite de separación

de peso molecular 30.000 (40 cm² de superficie) y una membrana anisotrópica de acetato de celulosa con un límite de separación de peso molecular 60.000 (40 cm² de superficie).

Ejemplo 23:

5 1 litro de una solución acuosa al 0,1 % del colorante aniónico C.I. Direct Blue 78:(C.I. 34 200) se mezcla bajo fuerte turbulencia, a temperatura ambiente, con 50 cc de una solución acuosa al 0,8 % de un producto de policondensación de ácido ϵ -aminocaprónico, que se ha humectado con epíclorohidrina. La solución resultante tiene un pH de 7 y se ultrafiltra bajo una sobrepresión de 2,5 bar. Se emplea una membrana con 40 cm² y un límite de separación molecular de 50.000. En una hora se obtienen 900 cc de permeato, que está desteñido en un 96 %.

15 Un resultado similar se obtiene si como formador de sal de mayor peso molecular catiónico se emplea un producto de reacción de dietilentriamina (2,2'-diaminodietilamina) y dicloroetileno.

Ejemplo 24

20 Análogo a los ejemplos 1 a 16 y 23 se pueden emplear en las soluciones de los colorantes aniónicos indicados, blanqueadores o agentes tensioactivos, como formadores de sal catiónicos poliacrilamidas usuales en el mercado, hidrosolubles, féculas catiónicas, polietileno-poliamidas, poliamidoaminas o poliiminas en cantidades hasta un 40 % en peso, referido al compuesto iónico a retirar, con resultados igual de buenos.

Ejemplo 25

1 litro de una solución acuosa al 0,5 % del colorante aniónico C.I. Direct Blue 78 (C.I. 34 200) y 1 litro de una solución al 0,5 % del colorante básico C.I. Basic Red 18 (C.I. 11 085) se mezclan bajo fuerte turbulencia. La solución resultante se ultrafiltra a temperatura ambiente bajo un pH de 5,5 y una sobrepresión de 3 bar con una membrana (40 cm² de superficie) del límite de separación molecular 50.000.

El permeato obtenido está desteñido en un 99,6 %.

NOTA .-

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania, bajo el número P 25 08 246.6, de fecha de 26 de febrero de 1.975, acogiéndose por lo tanto a los beneficios 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 en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA RETIRAR COMPUESTOS IONICOS HIDROSOLUBLES DE SOLUCIONES ACUOSAS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de compuestos iónicos hidrosolubles de soluciones acuosas, caracterizado por que a las soluciones acuosas se les incorpora, primeramente, un formador de sal hidrosoluble, preferentemente de mayor peso molecular, cargado en sentido opuesto al compuesto iónico a eliminar, y después se somete a una ultrafiltración bajo

presión.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la ultrafiltración se efectúa con aquellas membranas semipermeables que no pueden retener los compuestos iónicos sin tratar a retirar, pero que, sin embargo, retienen los compuestos iónicos previamente tratados.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto a retirar es aniónico y los formadores de sal hidrosolubles catiónicos, preferentemente de alto peso molecular, son compuestos amónicos cuaternarios con un peso molecular entre 300 y 2.000.000.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto aniónico a retirar es un colorante aniónico hidrosoluble y/o un agente tensioactivo aniónico hidrosoluble y/o un agente auxiliar del teñido aniónico hidrosoluble y/o un complejo metálico, formado de una solución que contiene iones de metal, acuosa, y un formador de complejos aniónicos, o un curtiente.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el compuesto a retirar es catiónico y los formadores de sal de alto peso molecular hidrosolubles, aniónicos, se componen de ácido poliacrílico y de sus derivados, ácidos resínicos, ácidos poliestirenosulfónicos o productos de condensación de ácidos sulfónicos aromáticos y formaldehído.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 5, caracterizado porque el compuesto catiónico a retirar es un colorante hidrosoluble catiónico, y/o un agente tensioactivo hidrosoluble catiónico y/o un agente auxiliar del teñido hidrosoluble catiónico o bien un curtiente.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se agrega una cantidad del formador de sal de alto peso molecular hidrosoluble suficiente para la formación de sal de los compuestos iónicos a retirar.

5 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la cantidad de formador de sal de alto peso molecular hidrosoluble agregada no sobrepasa la cantidad de los compuestos iónicos a retirar.

10 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se emplean membranas semipermeables, cuyo límite de separación nominal se encuentra entre los pesos moleculares de 500 a 2.000.000, preferentemente por encima de un peso molecular de 10.000.

15 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se emplean formadores de sal de alto peso molecular hidrosolubles, cuyo peso molecular no es inferior al límite de separación nominal de la membrana semipermeable empleada.

20 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la sobrepresión empleada en la ultrafiltración se encuentra entre 0,5 y 60 bar.

25 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque aguas residuales conteniendo colorantes aniónicos o bien catiónicos hidrosolubles se mezclan con formadores de sal de alto peso molecular catiónicos o bien aniónicos y, a continuación, se efectúa una ultrafiltración bajo presión.

30 13.- Procedimiento para retirar compuestos iónicos hidrosolubles de soluciones acuosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

25 FEB. 1976
Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MOJER
A la Firmado: L. Gato Fernández

