

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	453296	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION			

(CASE 1-10184/+)

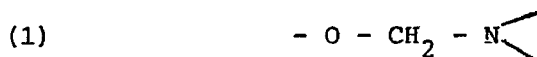
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
14798/75	14 Noviembre 1975	Suiza
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Co2c	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"Procedimiento para la depuracion de aguas residuales de la industria"		
71 SOLICITANTE (S)		
CIBA-GEIGY AG		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
72 INVENTOR (ES)		
Jaroslav Haase, Dr. Peter Idechti, Dr. Hans Wegmüller, Rudolf F. Wurster y Quentin Bowes		
73 TITULAR (ES)		
CIBA-GEIGY AG		
74 REPRESENTANTE		
DON JAIME ISERE CUYAS, Agente Oficial Propiedad Industrial		

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para la depuración de las aguas residuales de la industria y en particular para la decoloración de las aguas residuales que se producen en la industria textil, la papelera y la del cuero y en la fabricación de colorantes y aclaradores ópticos, como son por ejemplo los filtrados, los restos de los baños, las aguas de aclarar y las lavazas. El procedimiento de este invento se caracteriza por ponerse en contacto las aguas residuales con materiales portadores de celulosa modificados catiónicamente cuyo componente catiónico está ligado a la porción de celulosa por medio de la agrupación de la fórmula general



donde el nitrógeno pertenece a un grupo amídico de la porción catiónica y el oxígeno está ligado a la porción de celulosa.

Uno de los grandes problemas del ambiente en las regiones industrializadas es el ensuciamiento de los ríos y los mares. Dado que la polución proviene también de los establecimientos industriales, la depuración de las aguas residuales de la industria adquiere hoy día importancia creciente. Sin embargo, esta depuración de las aguas residuales resulta extraordinariamente dificultosa, sobre todo cuando interesa la eliminación de sustancias orgáni-

- cas difícilmente degradables biológicamente que están disueltas en el agua. En el cuadro de esta problemática existe pues para la decoloración y la depuración de las aguas residuales producidas en las industrias de los colorantes, de los textiles, del papel y del cuero una necesidad apremiante.
- 5.

- Para la depuración de aguas residuales fuertemente coloreadas e impurificadas que se producen, por ejemplo, en la fabricación y el uso de colorantes o agentes auxiliares de la tintorería se han propuesto ya diversos procedimientos. Se conoce, por ejemplo, la captación de las aguas de teñir o las lavazas en grandes colectores, la precipitación de los restos de agentes auxiliares y colorantes por adición de agentes floculantes apropiados y la segregación, a menudo complicada y fastidiosa, por sedimentación, flotación o filtración. Estos procedimientos tienen el inconveniente de que resulta muy caro desembarazarse del cieno producido.
- 10.
- 15.

- Ahora se ha descubierto sorprendentemente que se logra una depuración rápida y suficiente de las aguas residuales de la industria si se ponen éstas en contacto con materiales de celulosa modificados catiónicamente del tipo que se ha indicado al principio. Estos materiales de celulosa se distinguen respecto a los agentes conocidos (por ejemplo, el carbón activado) por gran capacidad y rapidez de absorción para las materias, especialmente aniónicas, disueltas o dispersas en el agua.
- 20.
- 25.

- El nuevo procedimiento se presta sobre todo para la depuración de baños que contengan materias orgánicas iónicas (es decir, aniónicas) o catiónicas o mezclas de ellas. En particular es posible extraer de las aguas residuales en proporción satisfactoria colorantes aniónicos o catiónicos, aclaradores ópticos, agentes auxiliares de la industria textil o de la tintorera, tensioactivos, materias curtientes y mezclas respectivas. De acuerdo con el invento pueden depurarse con éxito aguas residuales que contengan mezclas de colorantes aniónicos y/o catiónicos con agentes auxiliares aniónicos, catiónicos y/o no ionógenos. Sin embargo, mediante el procedimiento de este invento se puede, no sólo descargar en amplia escala de las materias citadas antes los baños de tinción, de aclaración óptica y de tratamiento incompletamente agotados, sino también depurar en proporción satisfactoria los respectivos baños de desecho cargados de agentes auxiliares no ionógenos de la industria textil y la tintorería y/o de aclaradores ópticos, así como los baños diluidos por las aguas residuales de enjuague, los cuales contienen la mayoría de las veces mezclas de colorantes y detergentes.

- Merced a la gran amplitud de aplicación del material de celulosa modificado es posible conseguir un ahorro de agua fresca, hoy cada vez más apremiantemente exigido, por la recirculación parcial o completa de los baños residuales o de desecho que se producen. Se trata

- en el caso de éstos, independientemente de los aparatos de la instalación, sobre todo de las aguas residuales que en relación con las operaciones de tinción, lavado y curtición se producen en las industrias de los colorantes, de las fibras, de los textiles, del papel y del cuero. Estas aguas pueden proceder, por ejemplo en el caso de una tintorería, de los equipos usuales de tinte, como los que se emplean para la tinción de material de fibra suelto, peinado, hilo y tejidos o géneros de punto, lo mismo que de las instalaciones de limpieza, por ejemplo de una máquina de lavar a lo ancho.
- 5.
- 10.

- La depuración de las aguas residuales se efectúa convenientemente a temperatura de 10 a 150° C. Pero de preferencia se realiza entre 20 y 100° C, y particularmente entre 30 y 70° . Si se desea, la depuración de las aguas residuales puede efectuarse también bajo presión o en vacío. El índice de pH de las aguas residuales puede variar dentro de amplios límites; por ejemplo, entre 2 y 12. Sin embargo, las modificaciones del pH, por ejemplo a un índice de 2 a 9, y especialmente de 5 a 8, pueden facilitar y acelerar el proceso de depuración según la naturaleza del material de celulosa modificado que se emplee como adsorbente.
- 15.
- 20.

- El procedimiento de este invento puede efectuarse en discontinuo, en semicontinuo o en continuo. En principio, son aptas en el sentido del invento las modalidades siguientes de realización:
- 25.

- a) el llamado "método de removimiento", en el que el agua que se ha de depurar se remueve en un recipiente o una serie de recipientes con el material de celulosa y luego es separada;
 - 5. b) el llamado "método del lecho fluente", en el que el material de celulosa es mantenido en estado de cernimiento o suspensión por la corriente del baño que se depura;
 - c) el llamado "método del lecho sólido", en el que el baño que se ha de depurar se hace pasar por un material de celulosa dispuesto a modo de filtro.
- 10.

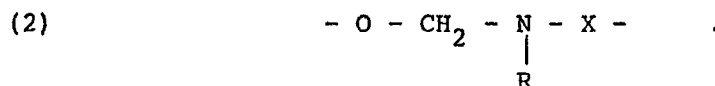
Si de estas tres variantes del procedimiento se usa el método del lecho sólido, c), son aptas sobre todo las tres variantes de equipo siguientes:

- 15. 1. El aparato de tratamiento (por ejemplo, el dispositivo tintóreo) se une firmemente al equipo adsorbedor.
- 2. El equipo adsorbedor es móvil y puede si es preciso acoplarse con cualquier instalación de tratamiento.
- 20. 3. Las aguas residuales emanadas de los baños de tratamiento se reúnen en un recipiente apropiado y luego se hacen pasar juntas por el material de celulosa.

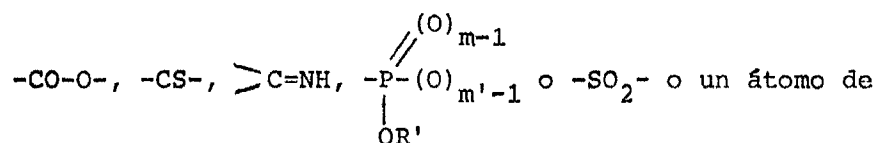
Los materiales de celulosa modificada catiónicamente que son ventajosos se caracterizan en que su compo-

25.

nente catiónico está unido a la porción de celulosa por medio de la agrupación de la fórmula (2)



5. En esta fórmula (2), X significa el puente divalente -CO-,



10. carbono que es componente de un heterociclo de nitrógeno y vecino del nitrógeno cíclico. R y R' son hidrógeno o un radical orgánico; m y m' significan respectivamente 1 ó 2.

En la fórmula (2) significa X en primer término el puente -CO-. R es preferentemente hidrógeno o también alquilo de 1 a 5 átomos de carbono, que eventualmente está

15. substituído con halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo de 1 a 5 átomos de carbono. El substituyente R puede ser también componente de un heterociclo de nitrógeno, en el cual pueden estar incluídas asimismo las agrupaciones

20. -CO-, -CS- y >C=NH, como en derivados de la 5-pirazolona, del 5-aminopirazol, del ácido barbitúrico o del ácido cianúrico. En ocasiones R puede constituir también otra agrupación -CH₂-O-(H) más, que eventualmente está también

25. ligada a la celulosa. De estos radicales, R es convenientemente -CH₂O(H) o, de preferencia, hidrógeno. R' es preferentemente alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

El carácter catiónico de los materiales de celulosa modificados que cabe utilizar según este invento se fundamenta en la presencia de substituyentes básicos. Como tales substituyentes, que están unidos por medio de las agrupaciones de las fórmulas (1) y (2), los materiales de celulosa contienen, por ejemplo, grupos amínicos, grupos imínicos, de amonio o imonio cuaternarios, de fosfino terciarios, de fosfonio o sulfonio cuaternarios y asimismo grupos de tiuronio o de guanidinio.

Substituyentes catiónicos preferidos son los grupos amínicos (por ejemplo, los grupos amínicos primarios, secundarios o, sobre todo, terciarios) y los grupos amónicos cuaternarios. Estos contienen como N-substituyentes grupos alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y los N-substituyentes pueden también formar anillos de 5 a 8 eslabones, y especialmente de 6 eslabones. En el caso de los N-substituyentes se trata con ventaja de grupos alquílicos inferiores de 1 a 5 átomos de carbono en cada caso, que eventualmente están substituídos por hidroxilo o por grupos de ciano.

Según la naturaleza de los componentes de partida empleados para la fabricación de los materiales de celulosa modificados catiónicamente, el substituyente catiónico puede estar unido con la agrupación de la fórmula (1) o (2) por medio de cualquier miembro puente. En calidad de miembros puentes entran en cuenta, por ejemplo, los radicales de hidrocarbano divalentes, por ejemplo radi-

- cales de alquileño inferiores, lineales o ramificados, como el grupo de metileno, de 1,2-etileno o de 1,2 o 1,3-propileno, el grupo de 1,4-ciclohexileno o grupos de alquenileno inferiores, como el grupo de vinilo, así como radicales de ácido, que pueden estar derivados de un ácido polibásico inorgánico u orgánico, lo mismo que agrupaciones de ureido, tioureido, guanidina o triazona.
- 5.

- Las agrupaciones de metilolamida y las agrupaciones básicas necesarias para la modificación catiónica de los materiales de celulosa pueden también ser componentes de compuestos poliméricos, como policondensados, polimerizados o poliaductos.
- 10.

Tales compuestos poliméricos pueden corresponder a la fórmula general

15. (3) $T-B_d$

en la que

- T significa un cuerpo fundamental polimérico, básico,
- B significa una agrupación amídica, en particular un grupo de carbonamida, y
20. d significa un número por valor de a lo menos; por ejemplo, de a 200.000,

- en cuyo caso una agrupación amídica está metilolada y eventualmente también eterificada. Estos compuestos poliméricos pueden derivarse de homopolímeros, copolímeros, polímeros de injerto o polímeros de bloque.
- 25.

Las agrupaciones básicas que se hallan en el cuerpo fundamental T pueden ser grupos amínicos, como, por ejemplo, grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios, y/o grupos de onio, como, por ejemplo, grupos cuaternarios de amonio, sulfonio o fosfonio.

5.

Los polímeros catiónicos portadores de grupos metilóxicos pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de compuestos poliméricos básicos, nitrogenados, que presenten agrupaciones metilolables (como, por ejemplo, grupos de carbonamida, sulfonamida, fosfonamida o aminotriacina), con formaldehído o donadores de formaldehído, lo mismo que con glioxal.

10.

En calidad de compuestos poliméricos básicos nitrogenados en el sentido indicado antes son aptos fundamentalmente los polímeros que presentan átomos de nitrógeno básicos y agrupaciones amídicas capacitados para la formación de sal.

15.

Polimerizados apropiados son los aminoplastos básicos dispersables o solubles en agua, como, por ejemplo, los productos de condensación de formaldehído y diciandiamida. De conveniencia se actúa con productos de condensación a base de formaldehído, diciandiamida y uno o más de los componentes siguientes: urea, cloruro de amonio y alquilenpoliamina, por ejemplo con un total de 2 a 18, preferentemente 2 a 8, átomos de carbono y 2 a 5 grupos amínicos.

20.

25.

En el caso de las alquilenpoliaminas se trata por ejemplo de etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, pentilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, 1,2-propilendiamina, dipropilentriammina, tripropilentetramina, dihidroxidipropilentriammina, dibutilentriammina, tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, dipentilentriammina, tripentilentetramina, tetrapentilenpentamina, dihexametilentriammina, trihexametilentetramina y tetrahexametilenpentamina.

- 5.
10. Aminoplastos básicos especialmente aptos son sobre todo los productos de condensación de formaldehído-diciandiamida, formaldehído-diciandiamida-etilendiamina o formaldehído-urea-diciandiamida. Los productos preferidos se obtienen, por ejemplo, mediante condensación de formaldehído, diciandiamida y cloruro amónico o de formaldehído con el producto de la reacción de diciandiamida con etilendiamina o respectivamente con la sal de ácido respectiva, como clorhidrato o cloruro amónico, y están descritos, por ejemplo, en la patente suiza 456.475, la
- 15.
20. patente alemana 2.321.627 y la patente francesa 2.189.327. Otros aminoplastos básicos se preparan por condensación de urea, diciandiamida y formaldehído en presencia de ácido (como el ácido clorhídrico) o por condensación de diciandiamida con formaldehído y el tetraclorhidrato de
- 25.
- trietilentetramina.

Asimismo pueden utilizarse como polímeros básicos productos portadores de grupos de N-metilolamida

- procedentes de la reacción de halohidrinas o dihalohidri-
nas con alquilen- o polialquilen-poli-aminas o -iminas,
como, por ejemplo, los productos de reacción de epiclоро-
hidrina con dietilentriamina, dipropilentriamina o tri-
5. etilentetramina o respectivamente con polietileniminas.
Productos de reacción básicos de esta índole están des-
critos, por ejemplo, en la DT-AS 1.010.736. Otras resinas
de epóxido básicas son los precondensados epoxidados de
poliaminas alifáticas con poliepóxidos que están descritos,
10. por ejemplo, en la patente norteamericana 3.346.519.

- En calidad de polimerizados básicos nitrogenados son aptas también las poliamidas básicas que se preparan por condensación de ácidos carboxílicos dibási-
cos provistos de 2 a 10 átomos de carbono (por ejemplo,
15. el ácido adípico) o sus derivados funcionales (por ejem-
plo, ésteres, amidas o anhídridos) con poliaminas (espe-
cialmente polialquilenpoliaminas); por ejemplo, las que
se describen en la patente norteamericana 2.882.185.

- Tienen también interés como polimerizados
20. básicos las poliamidopoliaminas que se obtienen por
reacción de ácidos grasos polimerizados, de preferencia
di- hasta tri-merizados, con poliaminas, de conveniencia
en tal relación que la resina poliamídica resultante tenga
un coeficiente de amina en la escala de unos 200 a 650 mg
25. de hidróxido potásico por gramo de poliamidopoliamina.

Las poliamidas básicas metilolables pueden ser igualmente productos de condensación de ácidos grasos poliméricos con poliaminas, tal como se describe en las

patentes británicas n° 726.570 y 847.028, donde estos productos se hacen reaccionar con resinas de epóxido que se originan por reacción de fenoles polivalentes con halohidrinatas polifuncionales y/o glicerinodichlorohidrina y que están descritas en las patentes norteamericanas 2.585.115 y 2.589.245.

Otras resinas de poliamida básicas metilolables son por ejemplo los productos obtenidos por reacción de halohidrinatas (por ejemplo, epiclorohidrina) con aminopoliamidas a base de polialquilendiaminas y ácidos dicarboxílicos alifáticos de 2 a 10 átomos de carbono, como los que se describen por ejemplo en la patente norteamericana 3.311.594.

Resinas de poliamida apropiadas que pueden usarse para la preparación de los materiales de celulosa modificados catiónicamente se describen también, por ejemplo, en las patentes británicas n° 726.570, 810.348, 811.797, 847.028, 865.656 y 1.108.558.

También pueden emplearse en la preparación de los materiales de celulosa modificados catiónicamente poliamidas básicas obtenidas por condensación polimerizante a temperaturas altas a partir de una mezcla reaccional que contiene ácidos grasos poliméricos (preparados según las patentes británicas n° 878.985 y 841.544), ácidos grasos monoméricos y polialquilenpoliaminas inferiores.

Otros polímeros básicos son los polímeros de una alquilenimina de 2 a 4 átomos de carbono que pre-

- sentan un peso molecular medio de 500 a 200.000, preferentemente de 10.000 a 40.000, y un grupo a lo menos de metilolamida. Estos polímeros tienen por lo general una viscosidad Brookfield de 500 a 20.000 centipoises a 20° C. En calidad de alquileniminas son aptas en particular la etilenimina, la propilenimina, la 1,2-butilenimina y la 2,3-butilenimina. De todas las alquileniminas se prefiere emplear la etilenimina. El grupo metilolamídico puede ser introducido, por ejemplo, mediante reacción de la polialquilenimina con cloroacetamida y metilolación ulterior.
- 5.
- 10.

- Polimerizados ventajosos que pueden ser utilizados para la modificación de la celulosa son también los polímeros catiónicos con agrupaciones de 2-vinil-1-cicloamidjn-propionamida metiloladas o bien glicoladas con glioxal. Estas últimas están descritas en la patente norteamericana 3.772.259, por ejemplo.
- 15.

- Son además aptos como polímeros básicos los polímeros de adición y copolímeros portadores de grupos de N-metilolamida, como, por ejemplo, los copolímeros, eventualmente cuaternizados, a base de maleinimidas sustituidas básicamente, ésteres de ácido acrílico y acrilamidas, así como la vinilpiridina y comonómeros insaturados etilénicamente. Como ejemplos de comonómeros apropiados cabe mencionar:
- 20.
- 25.

Los ésteres alquílicos de ácido acrílico o metacrílico con 1 a 12 átomos de carbono en el radical

- alquílico, que eventualmente pueden estar todavía ulteriormente substituídos, sobre todo por grupos de hidroxilo, como el éster metílico, el éster etílico, el éster beta-hidroxietílico, el éster n-butílico y el éster dodecílico de ácido acrílico o metacrílico; el ácido (met)-acrílico, la (met)-acrilamida y el (met)-acrilonitrilo;
- 5.

- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos provistos de 1 a 12 átomos de carbono o mezclas de tales ácidos carboxílicos, como el acetato de vinilo, el formiato de vinilo, el butirato de vinilo o el éster vinílico de una mezcla de ácidos carboxílicos con 9 a 11 átomos de carbono; vinilbencenos, como el estireno, el cloroestireno y el metilestireno; y ésteres monoalquílicos y monoalquilamidas de ácido maleico.
- 10.

- Son aptos también los productos poliméricos portadores de grupos de N-metilolamida procedentes de la reacción de α, ω -dihalogen alcanos o bis-clorometilaromáticos con compuestos amínicos, como por ejemplo dialquilaminas o poliaminas peralquiladas, en especial diaminas.
- 15.

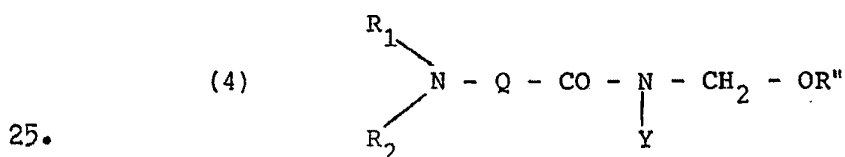
- Por lo demás, pueden utilizarse para la modificación de los materiales de celulosa polimerizados básicos que presenten agrupaciones N-metiloladas de urea, de uretano, de amidina o de guanidina.
- 20.

- Para la modificación catiónica de los materiales de celulosa son aptas con ventaja las monoaminas o poliaminas acíclicas y cíclicas, las monoiminas o poli-
- 25.

5. iminas o las sales amónicas cuaternarias de estas aminas e iminas, que siempre presentan a lo menos un grupo de N-metilolamida. El grupo de metilolamida está capacitado para reaccionar con los grupos de hidroxilo de la celulosa, por lo que el compuesto básico está ligado a la porción de celulosa por medio de la agrupación de la fórmula (1) o (2).

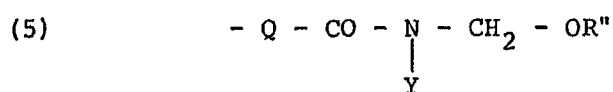
10. Es sumamente ventajoso que los materiales de celulosa se modifiquen catiónicamente con un compuesto amínico que presente a lo menos un grupo amínico y a lo menos un grupo de N-metilolamida (en particular un grupo de N-metilolcarbonamida), eventualmente eterificado por alcoxilo de C₁-C₄. Tales compuestos amínicos se pueden derivar ventajosamente de monoaminas o poliaminas alifáticas o de heterociclos de nitrógeno hidrogenados, por ejemplo de pirrolidina, piperidina, pipercolinas, morfolina o piperacinas, pero especialmente de un compuesto monoamínico que presente un solo grupo de metilolamida.

15. En calidad de compuestos monoamínicos con un grupo de N-metilolcarbonamida, eventualmente eterificado, son especialmente aptos según el invento los compuestos de la fórmula general



en la cual

5. R" significa alquilo de C₁-C₄ o, de preferencia, hidrógeno,
R₁ y R₂ significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituído por halógeno, hidroxilo, alcoxilo inferior o ciano), cicloalquilo, bencilo o el grupo de la fórmula



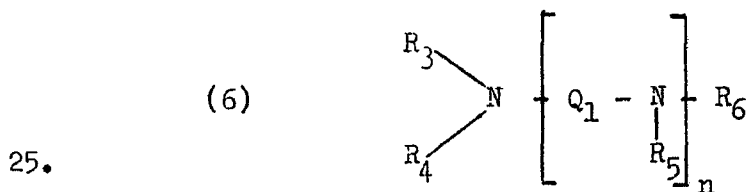
10. o bien R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno que los une forman un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros, como, por ejemplo, pirrolidino, piperidino, morfolino o piperacino,

15. Q significa una cadena de alquileo o de alquileo alquil-substituído con 8 átomos de carbono a lo sumo, preferentemente alquileo de C₁-C₃, e
Y significa hidrógeno, alquilo inferior o -CH₂OR".

20. Se prefieren especialmente los compuestos metilólicos de la fórmula (4) que presentan una sola agrupación de la fórmula (5). En estos compuestos metilólicos R₁ y R₂ son ambos de conveniencia alquilo inferior o alcoxilo inferior-alquilo inferior o bien forman junto con el átomo común de nitrógeno un radical morfolínico. R₁ y R₂ son
25. sin embargo preferentemente alquilo inferior, Y es preferentemente hidrógeno y R" es en especial hidrógeno.

- Tales compuestos metilólicos de la fórmula (4) pueden obtenerse por reacción de un compuesto amínico con una amida de un ácido carboxílico alifático 1,2-insaturado o con una haloacetamida y metilolación del producto de la reacción con formaldehído o un donador de formaldehído (como, por ejemplo, paraformaldehído o trioxano). Para ello son aptas en particular como monoaminas las monoalquil- o dialquilaminas con 1 a 4 átomos de carbono en cada radical alquílico o las alcanolaminas de C₂-C₄, eventualmente alcoxiladas, con 1 a 4 átomos de carbono en el eventual radical alcofílico; y como amidas, la acrilamida, la diamida de ácido maleico o la cloroacetamida.
- 5.
- 10.

- Los materiales de celulosa modificados catiónicamente que se prefieren pueden obtenerse si la modificación se realiza con compuestos poliamínicos, provistos a lo menos de un grupo de N-metilolcarbonamida, que se deriven, por ejemplo, de alquilenpoliaminas o de diacinas hidrogenadas, en particular de una N,N-dialquil-etilendiamina, una N,N-dialquil-propilendiamina o piperidina. Son aptos en particular los compuestos poliamínicos de la fórmula general
- 15.
- 20.



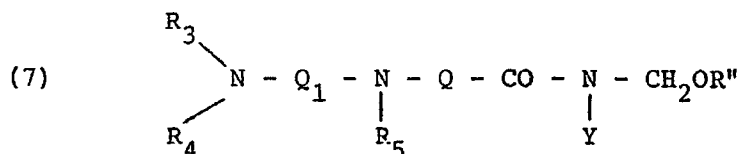
en la que

5. Q_1 significa una cadena de alquileo o de alquileo alquil-substituído con 8 átomos de carbono a lo sumo, preferentemente alquileo de C_2-C_3 ,
10. R_3, R_4, R_5 y R_6 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituído por hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo inferior), cicloalquilo, bencilo o el grupo de la fórmula (5)
o bien
 R_3 y R_4 forman, junto con el átomo de nitrógeno que los une, un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros, del tipo, por ejemplo, indicado antes para R_1 y R_2
o, en el caso de ser $n = 1$,
 R_4 y R_5 junto con la agrupación $>N-Q_1-N<$ que los une significan también un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico, y
20. n significa 1 a 1000, preferentemente 1 a 4 y en especial 1,
además de que uno a lo menos de los símbolos
25. R_3, R_4, R_5 y R_6 representa el grupo de la fórmula (5) y en el caso de que n signifique más de 1, cada símbolo

5. R_5 puede significar, independientemente de los otros símbolos R_5 , hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituído por hidroxilo, ciano, halógeno o alcoxilo inferior), cicloalquilo, bencilo o el grupo de la fórmula (5) o bien cada símbolo R_5 o ciertos símbolos R_5 junto con el símbolo R_5 vecino y con la agrupación $>N-Q_1-N<$ que los uno pueden representar también un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico.

De los compuestos poliamínicos de la fórmula (6) se prefieren aquellos en los que n es 1 y que corresponden a los compuestos diamínicos expresados a continuación, de la fórmula

15.



en la que

20.

$R_3, R_4, R_5, R'', Q, Q_1$ e Y

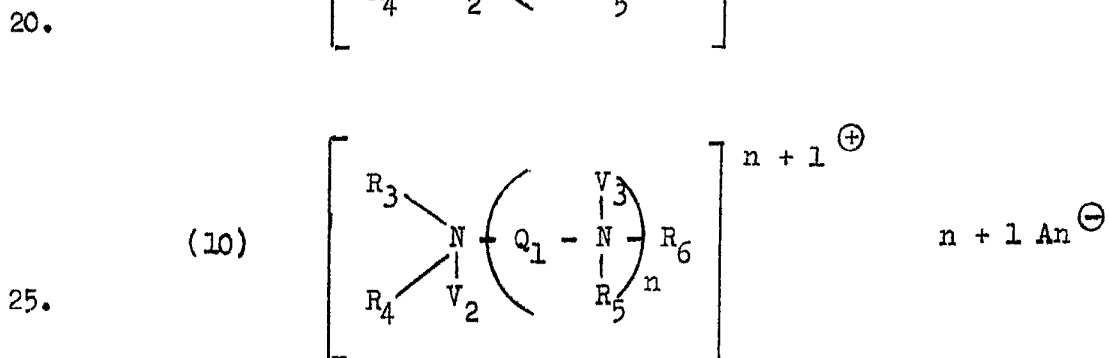
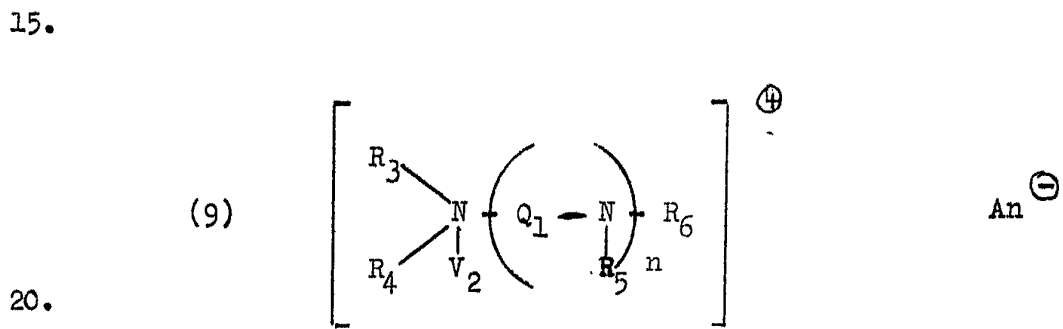
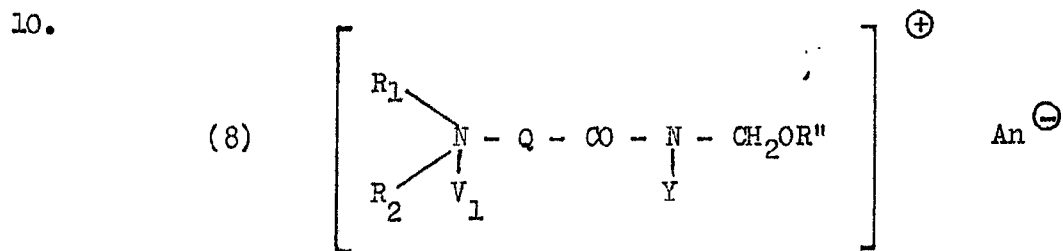
tienen el mismo significado que se les ha atribuído antes.

25.

Al mismo tiempo se prefieren especialmente los compuestos diamínicos de la fórmula (7) en los que R_3 y R_4 significan ambos alquilo inferior y R_5 significa el grupo de la fórmula (5), o bien R_4 y R_5 junto con la agrupación $>N-Q_1-N<$ que los uno significan un anillo piperacínico

y R_3 significa el grupo de la fórmula (5), Q significa alquileo de C_1-C_3 , Q_1 significa etileno o propileno e Y significa hidrógeno.

5. Para la modificación de los materiales de celulosa tienen especial interés práctico los compuestos metilolamídicos que presentan a lo menos un grupo de onio, en particular un grupo de amonio cuaternario. Tales sales de amonio corresponden con ventaja a las fórmulas (8), (9) y (10) siguientes:



en las que

5. V_1, V_2 y V_3 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior eventualmente substituído por halógeno, ciano, hidroxilo (o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (5),

10. R_1, R_2 y V_1 o bien R_3, R_4 y V_2 significan, junto con el átomo de nitrógeno que los une, un anillo piridínico, eventualmente substituído por alquilo inferior,

An \ominus significa el anión de un ácido orgánico o inorgánico y

15. $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R'', Q, Q_1, Y$ y \underline{n} tienen el mismo significado que se les ha asignado para las fórmulas (6) y (7),

además de que uno a lo menos de los símbolos

20. R_3, R_4, R_5, R_6, V_2 y V_3 denota el grupo de la fórmula (5) y en el caso de significar \underline{n} más de 1, cada símbolo R_5 o cada símbolo V_3 , independientemente de los otros, puede significar hidrógeno, alquilo inferior (substituído eventualmente por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (5) o bien cada símbolo

25. R_5 o algunos de los símbolos R_5 , junto con el símbolo R_5 vecino y con la agrupación común $>N-Q_1-N<$, pueden significar también un

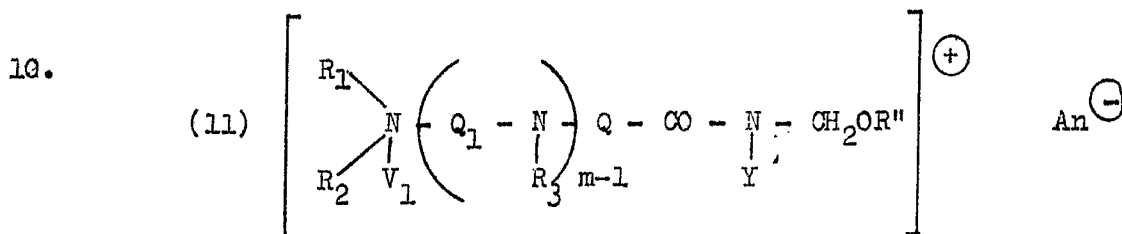
radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico.

Los compuestos de la fórmula (10) pueden también estar cuaternizados sólo parcialmente con V_3 en las unidades periódicas de la fórmula $-Q_1-N-$.

5.

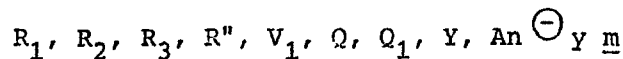


De los compuestos de amonio cuaternarios de las fórmulas (8), (9) y (10) se prefieren las sales amónicas cuaternarias de la fórmula (11)



en la que

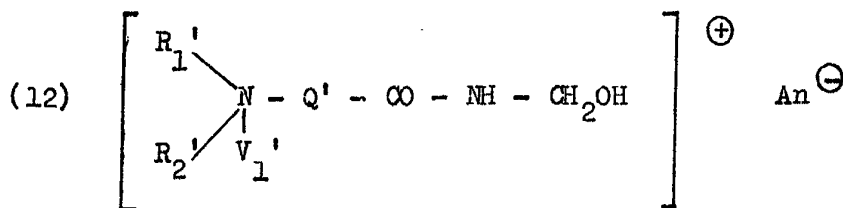
15.



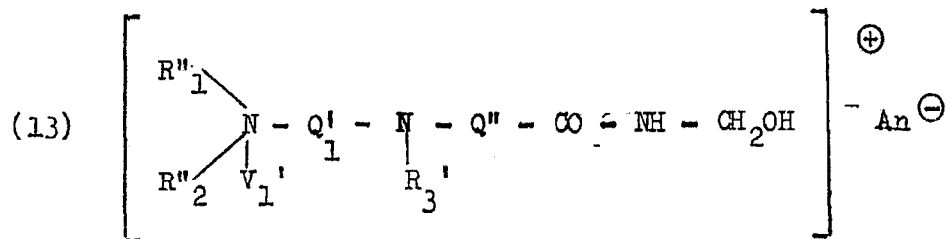
tienen el mismo significado que se les ha asignado antes.

De ellas se prefieren especialmente las sales amónicas de la fórmula

20.



o de la fórmula



5.

en las que

R_1' , R_2' , V_1' , R_1'' y R_2''

significan cada uno alquilo inferior

o bien

10.

R_1' y R_2' junto con el átomo de nitrógeno que los une significan un anillo morfolínico,

R_3' significa hidrógeno o el grupo de la fórmula $-Q''-CO-NH-CH_2OH$,

Q' y Q_1' significan cada uno, independientemente uno

15.

de otro, metileno o propileno,

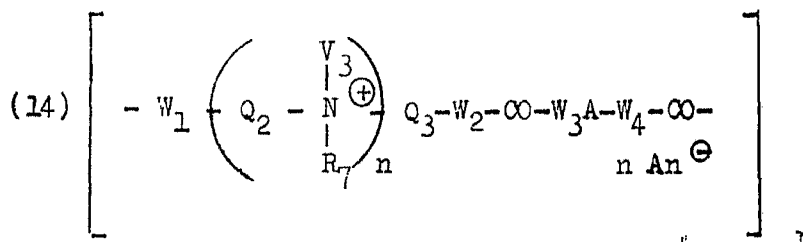
Q'' significa alquileno de C_1-C_3 y

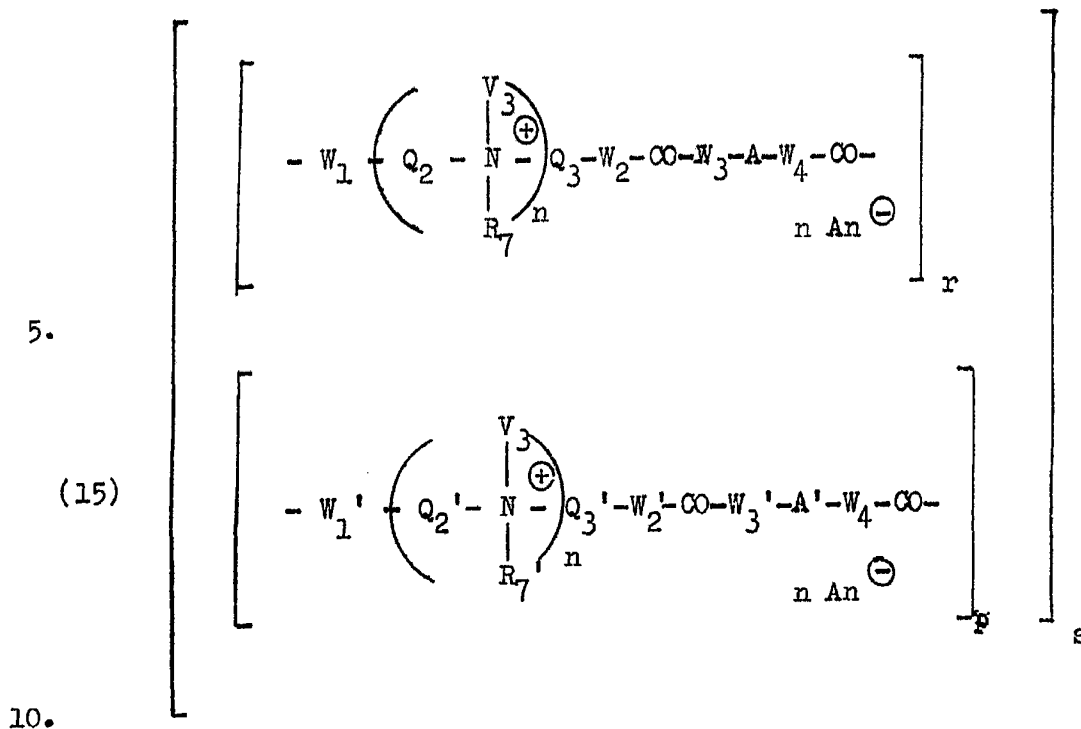
An^{\ominus} tiene el mismo significado que antes.

Igualmente pueden utilizarse para la modificación de los materiales de celulosa los compuestos poliméricos cuaternizados de la fórmula (14) o copolímeros de bloque de la fórmula (15)

20.

25.

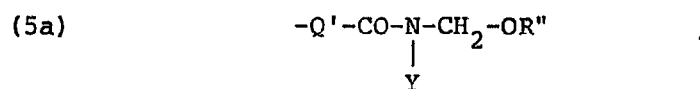




que también pueden estar sólo parcialmente cuaternizados.

En las fórmulas (14) y (15) los símbolos Q_2 , Q_3 , Q_2' y Q_3' significan, independientemente uno de otro, una cadena de alquileo o una cadena de alquileo alquil-substituída de 2 a 8 átomos de carbono, y preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono,

V_3 , R_7 , V_3' y R_7' significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituído por halógeno, hidroxilo, ciano o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula



Q' significa metileno o propileno,

25. W_1 , W_2 , W_1' y W_2' significan, independientemente uno de otro, cada uno el enlace directo, oxígeno o el grupo $\geq N-Y$,

W_3 , W_4 , W_3' y W_4' significan cada uno el enlace directo
o -NH-,

5. -CO-A-CO- y -CO-A'-CO- significan cada uno el radical de un ácido carboxílico polibásico, en particular el radical de un ácido dicarboxílico alifático saturado o insaturado o el radical de un ácido dicarboxílico aromático, como el ácido tereftálico o isoftálico o el ácido naftalín-2,6-dicarboxílico,

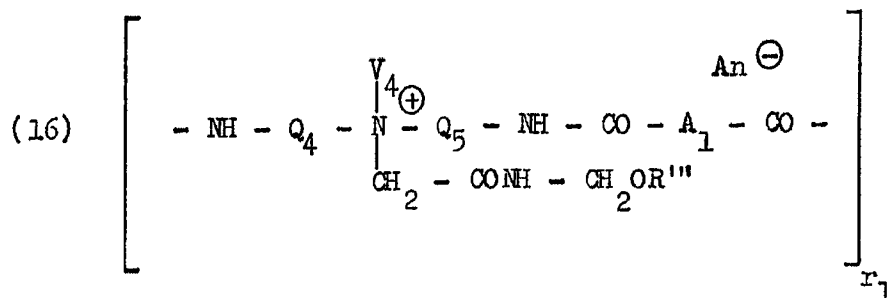
\underline{r} y \underline{p} significan cada uno 1 a 10.000,

10. \underline{s} significa 1 a 10 y

\underline{n} , An \ominus , R'' e Y tienen el mismo significado que antes,

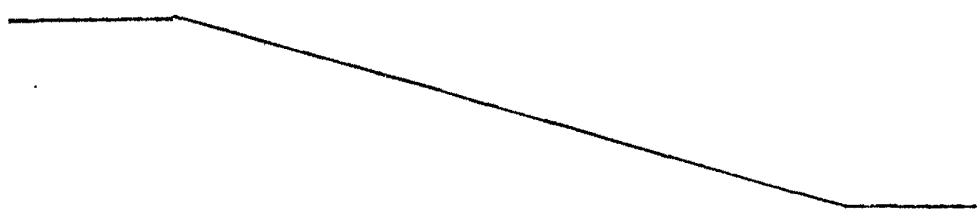
15. además de que uno a lo menos de los símbolos V_3 , R_7 , V_3' , R_7' e Y denota el grupo de la fórmula (5a) y, en el caso de ser \underline{n} más de 1, cada uno de los símbolos R_7 o V_3 y cada uno de los símbolos R_7' o V_3' puede significar, independientemente de los otros, hidrógeno, alquilo inferior (substituído eventualmente por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (5a) o bien cada uno de los símbolos o algunos de los símbolos R_7 y R_7' junto con un símbolo R_7 o respectivamente R_7' vecino y con la agrupación $\text{>N-Q}_2\text{-N<}$ y $\text{>N-Q}_2'\text{-N<}$ que los uno pueden significar un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico.

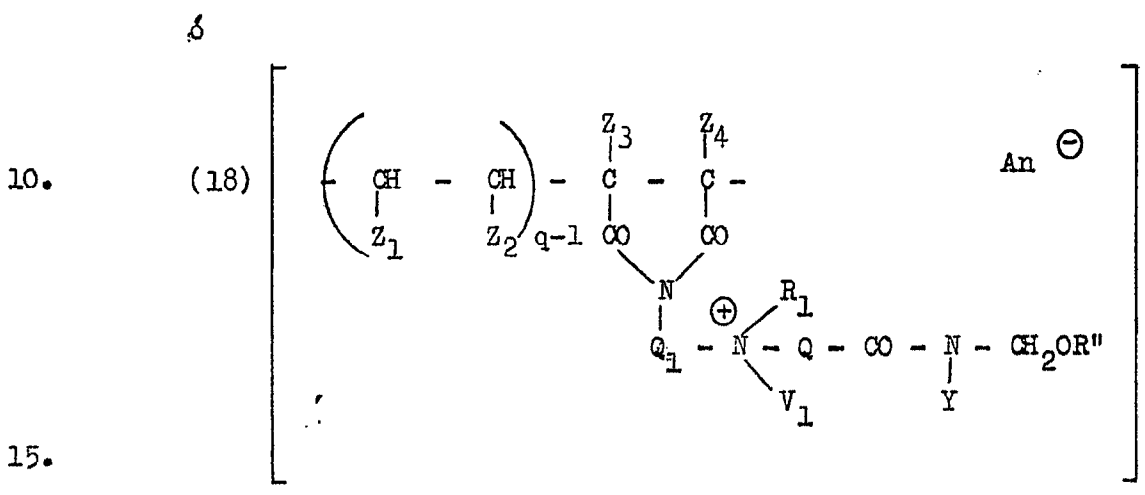
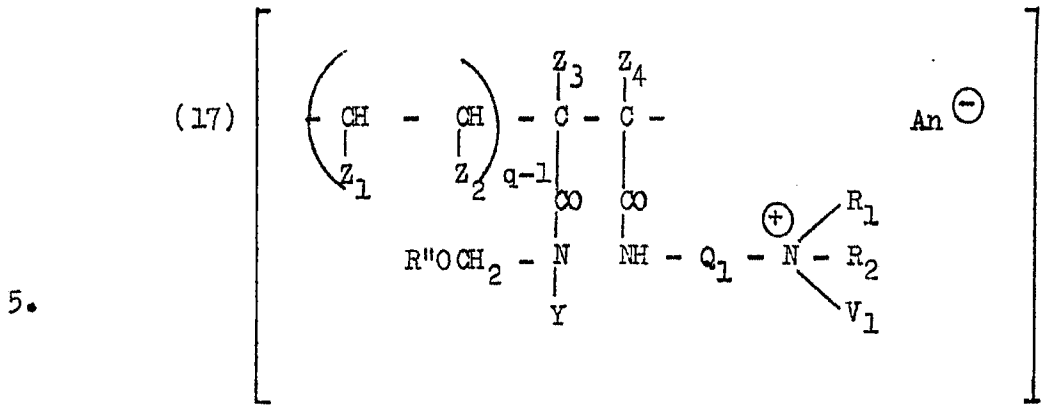
20. De los compuestos poliméricos cuaternizados
25. de la fórmula (14) se prefieren especialmente los que corresponden a la fórmula (16)



5. en la que
- Q_4 y Q_5 significan cada uno alquileo de C_2-C_4 ,
 - R''' significa hidrógeno o metilo,
 - V_4 significa alquilo inferior,
 - A_1 significa el radical de un ácido dicarboxílico
10. alifático de C_2-C_4 , en especial alquileo de C_2-C_4 ,
- r_1 significa 2 a 100 y
 - An^{\ominus} tiene el mismo significado que antes.

15. Son aptos además como polimerizados básicos para la modificación catiónica de los materiales de celulosa los polimerizados y copolimerizados de adición, como, por ejemplo, polimerizados, eventualmente cuaternizados, a base de amidas o imidas de ácido maleico N-substituídas o copolimerizados a base de imidas de ácido maleico N-substituídas y monómeros insaturados etilénicamente (por ejemplo, estireno). Tales polimerizados y copolimerizados
20. presentan en la molécula, por ejemplo, unidades periódicas de las fórmulas (17) y (18)





donde de los símbolos

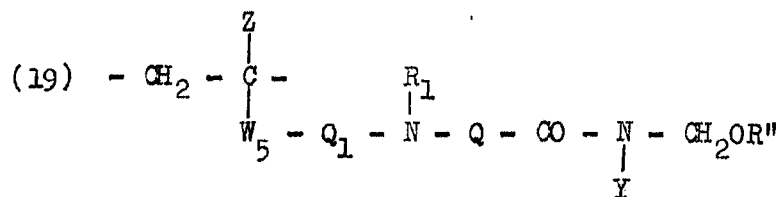
20. Z_1 y Z_2 uno significa hidrógeno y el otro significa hidrógeno, alquilo inferior, ciano, carboxilo o carbamóilo,

Z_3 y Z_4 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo inferior,

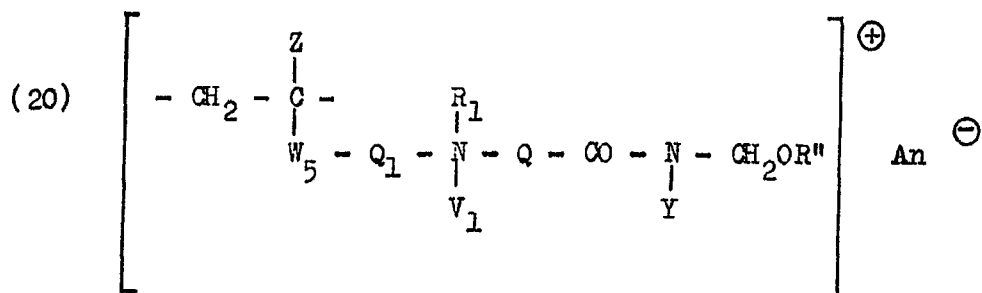
q significa 1 o, de preferencia, 2 y

25. $R_1, R_2, R'', V_1, Q, Q_1, Y$ y An^- tienen el mismo significado que antes.

Otros polymerizados ventajosos de monómeros insaturados etilénicamente presentan unidades periódicas de las fórmulas (19) y (20)



5.



10.

donde

W_5 significa oxígeno, $-\text{COO}-$ o $-\text{CON}-$,

Z y Z' significan cada uno hidrógeno o alquilo inferior (como, por ejemplo, metilo) y

15. Q , Q_1 , R_1 , R'' , V_1 , Y y An^{\ominus}

tienen el mismo significado que antes.

20.

Estas unidades periódicas de las fórmulas (19) y (20) pueden estar también estar incorporadas en copolimerizados con otros compuestos vinílicos copolimerizables; por ejemplo, los comonómeros insaturados etilénicamente que se han mencionado antes.

Alquilo inferior y alcoxilo inferior constituyen normalmente, en la definición de los radicales de los compuestos de las fórmulas (4) a (16) que entran en cuenta

para la modificación de los materiales de celulosa y de las unidades periódicas de las fórmulas (17) a (20), grupos que presentan 1 a 5, y en particular 1 a 3, átomos de carbono, como, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, butilo secundario o amilo y respectivamente metoxilo, etoxilo o isopropoxilo. Halógeno en unión con todos los substituyentes anteriores significa, por ejemplo, flúor, bromo o, de preferencia, cloro.

La modificación catiónica se realiza normalmente por tratamiento (por ejemplo, impregnación) de los materiales de celulosa con el compuesto metilólico catiónico o sus mezclas de formación, en un medio ácido (por ejemplo, con pH de 2 a 6), y termofijación de los materiales de celulosa tratados, de conveniencia a temperaturas entre 20 y 200° C y preferentemente de 50 a 150° C, y ello hasta la sequedad del producto. Pueden utilizarse también para la modificación de la celulosa mezclas de los compuestos metilólicos básicos. En ocasiones puede emplearse para la fijación un catalizador. En calidad de catalizadores son aptos por ejemplo el rodaniuro de amonio, el cloruro de amonio, el hidroortofosfato de amonio, el cloruro de magnesio, el nitrato de zinc, el ácido maleico, el ácido tartárico o el ácido cítrico.

Los compuestos metilólicos catiónicos pueden también estar eterificados con un alcohol de 4 átomos de carbono a lo sumo; por ejemplo, con etanol, propanol, butanol o, en particular, metanol.

Los materiales de celulosa modificados catiónicamente que se obtienen contienen normalmente 0,4 % en peso a lo menos, y preferentemente de 0,7 a 1,5 % en peso, de nitrógeno básico. Todo el contenido de nitrógeno, que comprende también el amidonitrógeno, importa normalmente 0,6 % en peso a lo menos, y de preferencia 0,8 a 3 % en peso.

En ocasiones pueden emplearse conjuntamente como partícipes de la reacción precondensados de aminoplasto que no presenten ningún grupo básico, como, por ejemplo, grupos amínicos primarios, secundarios o terciarios o grupos amónicos cuaternarios. Por precondensados de aminoplasto se entienden los productos de adición de formaldehído a compuestos de nitrógeno metilolables, como, por ejemplo, compuestos de urea y tiourea o 1,3,5-aminotriacinas.

Compuestos de urea y tiourea apropiados son, por ejemplo, la urea, la tiourea, las ureas substituídas (como la alquilurea o la arilurea), las alquilen-ureas y alquilen-diureas (como la etilenurea, la propilenurea, la dihidroxietilenurea, la hidroxipropilenurea y la acetilendiurea), la diciandiamida, la diciandiamina, las uronas y las hexahidropirimidonas.

En calidad de 1,3,5-aminotriacinas cabe mencionar, por ejemplo: la melamina y las melaminas N-substituídas, como la N-butilmelamina, las N-trihalogenmetilmelaminas, las triazonas, la armelina, las guanaminas,

como por ejemplo la benzoguanamina, las acetoguanaminas, la diguanaminas y asimismo las guanidinas que por transposición en las sales amónicas correspondientes pueden ser puestas en forma hidrosoluble.

5. En calidad de precondensados de aminoplasto entran en cuenta preferentemente los compuestos metilólicos de las ureas y 1,3,5-aminotriacinas que se han citado. De estos compuestos cabe destacar sobre todo las N-metilolureas y las N-metilolmelaminas. También pueden emplearse
10. éteres parciales de tales compuestos metilólicos; por ejemplo, con alcanoles de 1 a 4 átomos de carbono, como metanol, etanol, n-propanol o n-butanol.

- En el caso de los materiales celulósicos que se utilizan para la modificación catiónica se trata de
15. celulosa sulfítica de pino blanqueada o sin blanquear, de celulosa kraft, de papel, de productos de cartón, de fibras textiles de algodón, de lana celulósica o viscosa, de yute, de ramio, de cáñamo, de lino, de viscosa y asimismo de turba, pasta de madera, aserrín, fibras de
20. madera, harina de madera, aserrín de corcho, corteza de árbol o desechos de cereales. La maculatura, cuyo empleo está la mayoría de las veces asociado con problemas, puede también utilizarse. Estos materiales de celulosa se ponen de conveniencia en una forma apropiada para el tratamiento
25. con el compuesto metilólico, por ejemplo en forma de una suspensión de fibras. La celulosa puede hallarse también en forma de granulado, de papel de filtro, de papel secante o de pasta de papel.

Si se desea, el material de celulosa modificado catiónicamente que se ha de utilizar según este invento puede mezclarse con carbón activado y/o otros agentes conocidos auxiliares de la filtración, como, por ejemplo, turba, kieselgur o tierra de diatomáceas. En este caso el carbón activo, por ejemplo, se añade a los materiales de celulosa en cantidades de 2 a 95 %, y preferentemente de 10 a 70 %, en peso, respecto al peso total del material de celulosa.

En calidad de colorantes que según este invento pueden excluirse de las aguas residuales entran en cuenta los colorantes o aclaradores ópticos, aniónicos o catiónicos, tanto solubles en agua como dispersables en agua. Con preferencia el procedimiento de este invento es apto para la exclusión de colorantes o aclaradores ópticos solubles en agua, especialmente los aniónicos.

En el caso de los colorantes aniónicos se trata de colorantes cuyo carácter aniónico está condicionado por la formación de complejos metálicos, sola, y/o por los substituyentes ácidos suscitadores de la hidrosolubilidad. Como tales substituyentes ácidos suscitadores de la hidrosolubilidad entran en cuenta los grupos de ácido carboxílico, los grupos de ácido fosfórico, los grupos de sulfonimida acilados, como los grupos de alquil- o aril-disulfimida y respectivamente de alquil- o aril-carbonilsulfimida, los grupos de alquil- o aril-imida, los grupos de ésteres de ácido sulfúrico y, sobre todo, los grupos de ácido sulfónico.

Los colorantes aniónicos pueden pertenecer a las más diversas clases de colorantes. A título de ejemplos cabe mencionar los colorantes oxacínicos, los tri-fenilmetánicos, los xanténicos, los nitrosos, los acridónicos, los estilbénicos, los perinónicos, los naftoquinonimínicos, los ftalocianínicos, los antraquinónicos y los azoicos. Estos últimos pueden ser colorantes monazoicos, diazoicos y poliazoicos sin metal, metalizables o metalizados, con inclusión de los colorantes formazánicos, en los que el átomo de metal forma un complejo 1:1 o 1:2, especialmente 1:2-crómico o 1:2-cobáltico, que contiene ligadas en complejo a un átomo de cromo o cobalto dos moléculas iguales o dos moléculas diferentes de colorante azoico. Estos colorantes pueden presentar también en la molécula agrupaciones de las llamadas "reactivas", que con el material de fibra que se tiñe establecen un enlace covalente.

En el caso de los colorantes catiónicos que pueden eliminarse de las aguas residuales con ayuda del material de celulosa se trata, muy en general, de las sales usuales y las sales dobles de haluros metálicos (por ejemplo, cloruro de zinc) de los colorantes catiónicos conocidos cuyo carácter catiónico emana de un grupo de carbonio, oxonio, sulfonio y, sobre todo, amonio. Ejemplos de tales sistemas cromóforos son: los colorantes metínicos, azometínicos, azoicos, hidrazónicos, acínicos, oxacínicos, tiacínicos, diacínicos, xanténicos, acridínicos, poliarilmetánicos (como los difenilmetánicos y los

trifenilmetánicos), y también cumarínicos y azoicos, que presentan un anillo de indolinio, pirazolio, triazolio, tetrazolio, oxadiazolio, tiodiazolio, oxazolio, tiazolio, piridinio, pirimidinio o piracinio. Asimismo pueden ser colorantes arilazoicos, ftalocianínicos y antraquinónicos que lleven un grupo externo de amonio, por ejemplo un grupo externo de cicloamonio o alquilamonio.

El material de celulosa modificado no sólo se presta para la decoloración de los baños residuales producidos en la fabricación de colorantes y en la tintorería textil, del papel y del cuero, sino que depara además buenos servicios cuando interesa excluir de baños de lavado y de blanqueo restos de aclaradores ópticos aniónicos o catiónicos. Se obtienen resultados sumamente favorables en los casos en que el aclarador óptico que se ha de eliminar presenta carácter aniónico.

Los aclaradores ópticos pueden pertenecer a cualquier clase de aclaradores. En el caso de los aclaradores aniónicos se trata especialmente de compuestos estilbénicos, pirazolinas, compuestos de dibenzoxazolilo o dibencimidazolilo o imidas de ácido naftálico que presentan en la molécula a lo menos un grupo ácido, como un grupo de ácido carboxílico o preferentemente de ácido sulfónico, y que pueden ser fibrorreactivos. En el caso de los aclaradores catiónicos se trata sobre todo de aclaradores ópticos de la serie metínica, azametínica, benzofuránica, bencimidazolífica, cumarínica, naftalimídica o pirazolínica.

- Otra ventaja del material de celulosa modificado consiste en que además de los colorantes permite eliminar de los baños residuales acuosos, por lo menos parcialmente, tensioactivos no iónicos, aniónicos y catiónicos y agentes auxiliares de la industria textil y de la tintorería, así como fosfatos. Tales agentes auxiliares están descritos con más detalle en la obra "Tenside-Textilhilfsmittel-Waschrohstoffe", del Dr. Kurt Lindner (editada por la Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1964). Tienen interés práctico especial los compuestos anionactivos del tipo del ácido alquilarilsulfónico.
- 5.
- 10.

- El material de celulosa modificado puede prestar también ayuda cuando se trata de la eliminación de materias curtientes sintéticas aniónicas, y en particular de materias curtientes que lleven en la molécula uno o varios grupos sulfónicos. Una descripción más detallada de estos compuestos se halla, por ejemplo, en "Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie", tomo 11, páginas 595 a 598. El material de celulosa modificado catiónicamente sirve también de cambiador de aniones general.
- 15.
- 20.

- Mediante la elección apropiada del material de celulosa puede excluirse de las aguas residuales, de acuerdo con este invento, hasta el 100 % de las impurezas disueltas. Es posible obtener así acciones de retención hasta de 50 g de materia residual (o sea colorantes, aclaradores ópticos, agentes auxiliares, detergentes y materias curtientes) por 100 g de material de celulosa. En los casos
- 25.

en que no se logre alcanzar con el material de celulosa una decoloración o eliminación completa de las materias residuales por medio de un solo tratamiento del baño residual, se recomienda repetir la operación de depuración.

5.

Después de la adsorción de las impurezas, los materiales de celulosa cargados pueden regenerarse fácilmente con ayuda, por ejemplo, de una solución acuosa diluída de hidróxido sódico.

10.

Una ventaja económica especial del procedimiento de este invento consiste en que los materiales de celulosa modificados catiónicamente que se han empleado pueden, después de su saturación con las materias residuales, escurrirse de las aguas residuales de manera sencilla, secarse y luego llevarse a la combustión o

15.

bien emplearse como materias suplementarias, por ejemplo para la fabricación de materiales de embalaje y de la construcción. Otra ventaja puede verse en la circunstancia de que los materiales de celulosa modificados catiónicamente pueden ponerse simplemente en las formas de empleo deseadas, como fibras, recortes o papel de filtro.

20.

Los materiales de celulosa modificados catiónicamente pueden utilizarse con ventaja en lugar de los agentes floculantes en la depuración de las aguas residuales sin que surjan problemas de sobredosificación. En virtud de las buenas propiedades de deshidratación que tienen, se evitan además los problemas del cieno. Por

25.

otra parte, los materiales de celulosa modificados catiónicamente se distinguen por gran retención de las materias aniónicas en campo de pH neutro. Particularmente tiene gran importancia el gran poder de paso en el uso de los

5. materiales de celulosa modificados catiónicamente, puestos en forma apropiada (por ejemplo, en recortes), en el método del lecho sólido.

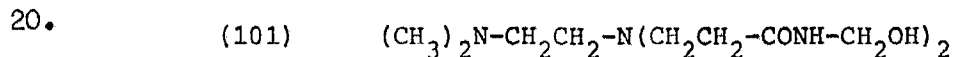
En las prescripciones de preparación y los ejemplos que siguen los porcentajes son siempre porcentajes en peso.

10.

PRESCRIPCIONES PARA LA PREPARACION
=====

A. a) Se disuelven en 93 cc de agua 115 g de un aducto obtenido por adición de 2 moles de acrilamida a 1 mol de N,N-dimetiletildiamina y a temperatura de 0 a 10° C se deja reaccionar la solución con 85 cc de una

15. solución de formaldehído al 35,1 % hasta que el contenido de formaldehído libre es de 0,7 %. Se obtienen 293 g de una solución acuosa al 50 % del compuesto dimetilólico de la fórmula



Luego se diluye la solución con 1172 g de agua y se la ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 9,1 g de papel de filtro (peso superficial: 100

g/m²) de manera que el papel absorba 25,7 g de la solución ácida. Se mantiene a 105-110° C durante 10 minutos el papel impregnado y luego se le suspende en 1 litro de agua con ayuda de un agitador rápido. A continuación se separa por filtración la pasta de papel, se la lava con agua destilada y se la seca en vacío. El contenido total de nitrógeno de este agente de adsorción en forma de fibras es de 2,15 %, del que 1,07 % es nitrógeno básico. Se obtienen agentes de adsorción igualmente buenos si en la prescripción A, b), en lugar del papel de filtro se utiliza la misma cantidad de pulpa de celulosa sulfítica, de hilo de algodón o de tejido de algodón.

B. a) Se disuelven en 35,4 g de agua 43,2 g de un aducto obtenido por adición de 1 mol de dietilamina a 1 mol de acrilamida y, con adición de 0,1 g de hidróxido sódico, se metilola a 50-60° C durante 5 horas con 25,8 g de una solución de formaldehído al 35 %. Se obtiene una solución al 50 %, amarillenta, de un compuesto metilólico de la fórmula



con un contenido de formaldehído libre de 0,77 %.

Se diluye luego esta solución con 417,5 g de agua y se la ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 9,5 g de papel de filtro de manera que el papel

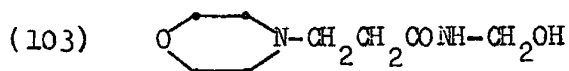
absorba 30,4 g de la solución ácida. Se seca a 110° C durante 10 minutos el papel impregnado y luego se le acaba tal como se ha descrito en la prescripción A, b). El contenido total de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,07 %, del que 1,03 % es nitrógeno básico.

5.

C. a) En una suspensión de 18 g de paraformaldehído y 0,2 g de hidróxido sódico en 80 cc de etanol se introducen 63,2 g de un aducto obtenido por adición de acrilamida a morfolina. Luego se calienta hasta 50° C la mezcla reaccional y se la deja reaccionar con agitación durante 5 horas, hasta que se forma una solución límpida, incolora. Se diluye esta solución con 550 cc de etanol y se la enfría hasta -50° C con hielo seco. Se obtienen 29 g de un compuesto metilólico cristalino de la fórmula

10.

15.



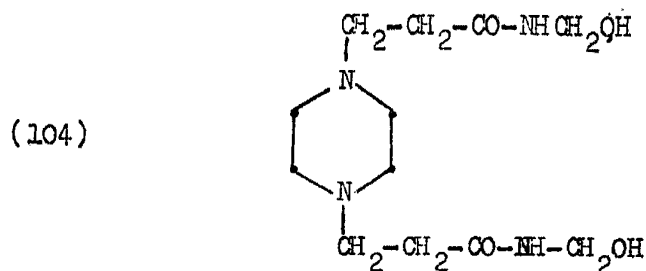
con punto de fusión de 92-93° C.

b) Con una solución acuosa al 10 %, ajustada a pH 3, del compuesto metilólico de la fórmula (103) se empapan 9,3 g de papel de filtro de modo que éste absorba 33,3 g de la solución ácida. Se seca el papel a 110° C durante 10 minutos y luego se le acaba tal como se ha descrito en la prescripción A, b). El contenido de nitrógeno de esta material de adsorción es de 1,6 %, del que 0,8 % es nitrógeno básico.

20.

5. D. a) Se disuelven en 313 cc de agua 68,5 g de un aducto (punto de fusión: 236-237° C) obtenido por adición de 2 moles de acrilamida a 1 mol de piperacina y, con adición de 0,1 g de hidróxido sódico, se metilola a 50-60° C durante 5 horas con 51,3 g de una solución al 35,1 % de formaldehído. Se forma una solución límpida que presenta un contenido de formaldehído de 0,09 %. Se evapora luego esta solución por completo y se recristaliza el residuo a partir de una mezcla de etanol y metanol (1:1).

10. Se obtienen 27 g de un compuesto metilólico de la fórmula

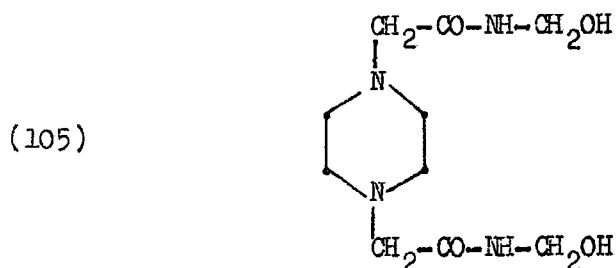


15. con punto de fusión de 151-153° C.

20. b) Con una solución acuosa al 10 % del compuesto metilólico de la fórmula (104) que ha sido ajustada a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado se empapan 9,6 g de papel de filtro de manera que éste absorba 34,6 g de la solución ácida. Se seca a 110° C durante 10 minutos el papel tratado y luego se le acaba de elaborar tal como está descrito en la prescripción A, b). El contenido de

25. nitrógeno del material de adsorción resultante es de 2,52 %, del que 1,26 % es nitrógeno básico.

5. E. a) Se disuelven en 315 cc de agua 50 g del producto (punto de fusión: 278-282° C; desc.) obtenido por reacción de piperacina y cloroacetamida y, con adición de 0,1 g de hidróxido sódico, se metilola con 42,8 g de una solución de formaldehído al 35,1 %. La solución resul-

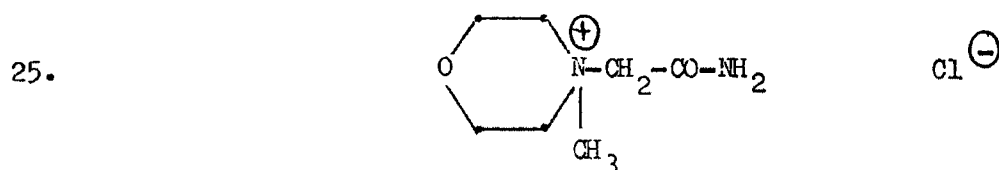


10.

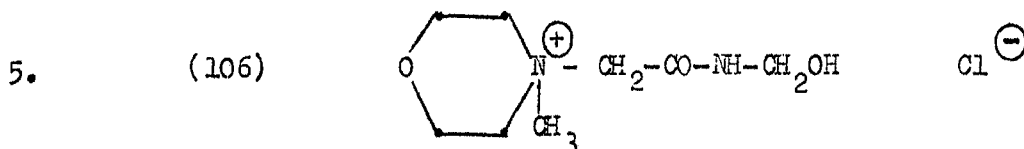
con un contenido de formaldehído de 0,06 %, se diluye con 242 cc de agua y se ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

15. b) Con la solución ácida del compuesto metilólico de la fórmula (105) preparada según a) se empapan 9,4 g de papel de filtro de manera que el papel absorba 33,7 g de la solución. El papel impregnado se seca a 120° C durante 10 minutos y luego se acaba de elaborar de la manera descrita en la prescripción A, b). El contenido de nitrógeno del material de adsorción obtenido es de 2,5 %, del que 20. 1,25 % es nitrógeno básico.

F. a) Se disuelven en 110 cc de agua 22,6 g del compuesto de morfolinio de la fórmula



y, con adición de 0,05 g de hidróxido sódico, se metilola a 50-55° C durante 5 horas con 9,6 g de una solución de formaldehído al 36,5 %, para formar un compuesto metilólico de la fórmula

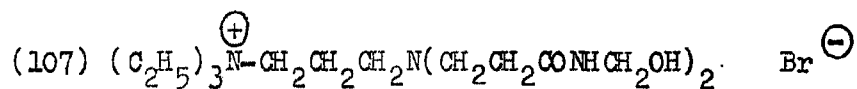


con un contenido de formaldehído de 0,04 %. A continuación se diluye con 118 cc de agua la solución resultante y se la ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

10. b) Con la solución ácida preparada según a) del compuesto metilólico de la fórmula (106) se empapan 9,4 g de papel de filtro de manera que éste absorba 34,9 g de la solución. Luego se seca a 140° C durante 10 minutos el papel impregnado y se le acaba de elaborar tal como está descrito en la prescripción A, b). El contenido de nitrógeno del material de absorción obtenido es de 0,8 %, del que 0,4 % es nitrógeno básico.

15. G. a) Se disuelven en 150 cc de etanol 27,2 g del aducto obtenido por adición de 2 moles de acrilamida a 1 mol de N,N-dietilaminopropilamina y se cuaterniza a 60-70° C durante 5 horas con 11 g de bromuro de etilo. La solución resultante se evapora a 50° C, con lo que se obtienen 35,9 g del compuesto amónico parcialmente cuaternizado, en forma de un aceite viscoso. Se disuelve el compuesto amónico en 185 cc de agua y, con adición de 0,05 g

de hidróxido sódico, se metilola a 50-60° C durante 5 horas con 16,4 g de una solución de formaldehído al 36,5 %, para formar un compuesto metilólico de la fórmula

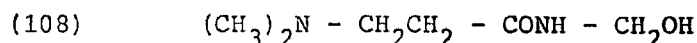


5. con un contenido de formaldehído de 0,04 %. Se diluye con 182 cc de agua la solución del compuesto metilólico obtenida y se la ajusta a pH 3 con ácido clorhídrico concentrado.

b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 9,6 g de papel de filtro de manera que éste absorba 36,2 g de la solución. Se seca a 130° C durante 10 minutos el papel impregnado y se le acaba de la manera descrita en la prescripción A, b). El contenido de nitrógeno del material de adsorción obtenido es de 2 %, del que 1,0 % es nitrógeno básico.

15. H. a) Refrigerando, se trata con 22,5 g de una solución de ácido clorhídrico al 36,9 % una solución de 34,9 g de 2-dimetilaminopropionamida en 22,5 cc de agua. Agitando a la temperatura del ambiente, se añaden luego 30,4 g de una solución de formaldehído al 35,1 % y 20 cc de agua.

20. Después de un período de reacción de dos días a 25° C, la conversión de formaldehído es del 98 % de la teoría. Se obtiene una solución acuosa al 35 % de un compuesto metilólico de la fórmula

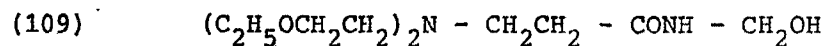


25. que en un 80 % se halla en forma de clorhidrato.

46 g de esta solución se ajustan a pH 4 con ácido clorhídrico al 18 % y se diluyen con 30 cc de agua.

5. b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 7,7 g de papel de filtro de manera que éste absorba 25,5 g de la solución ácida. Se termofija a 140° C durante 10 minutos el papel impregnado y luego se le acaba tal como se ha descrito en la prescripción a, b). Se obtienen 8,3 g de un agente de adsorción. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,0 %, del que 1 % es nitrógeno básico.

10. I. a) Se disuelven en 22,5 cc de agua 69,7 g de un producto de adición de bis-(2-etoxietil)-amina a acrilamida y, refrigerando, se trata la solución con 22,5 g de ácido clorhídrico al 36,5 %. Luego se añaden, agitando y a 25° C, 15 cc de agua, 30,4 g de una solución de formaldehído al 35,5 %, 15 cc de agua y 30 cc de una solución 2 N de hidróxido sódico. Después de un período de reacción de 14 días a 25° C, la conversión de formaldehído es del 96 % de la teórica. Se obtienen 207 g de una solución acuosa al 38 % del compuesto metilólico de la fórmula

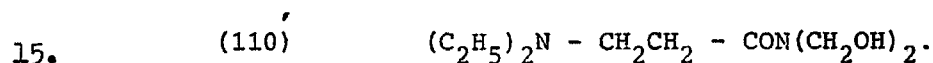


que en un 80 % se halla en forma de clorhidrato.

25. Se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico diluido y se la diluye con agua hasta obtener una solución al 20 %.

5. b) Con la solución ácida preparada según a) se empapa y termofija papel de filtro igual que en la prescripción H, b), para obtener 8,3 g de un agente de adsorción. El contenido de nitrógeno de este agente de adsorción es de 1,6 %, del que 0,8 % es nitrógeno básico.

10. J. a) Agitando, se dejan reaccionar a 96-98° C 144 g de 2-dietilaminopropionamida, 90 g de paraformaldehído y 0,6 g de óxido de magnesio, con lo que la conversión de formaldehído asciende al 100 % de la teoría. Luego se enfría hasta 40° C el producto de la reacción y a continuación se le trata con agua. Se obtienen 430 g de una solución al 47 % del compuesto metilólico de la fórmula

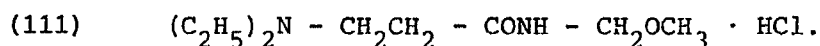


33,4 g de esta solución se ajustan a pH 4 con ácido clorhídrico 5 N y se diluyen con agua hasta un peso de 80 g.

20. b) Con la solución ácida preparada según a) se empapa y termofija papel de filtro igual que en la prescripción H, b), para obtener 9,0 g de un agente de adsorción. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,5 %, del que 1,25 % es nitrógeno básico.

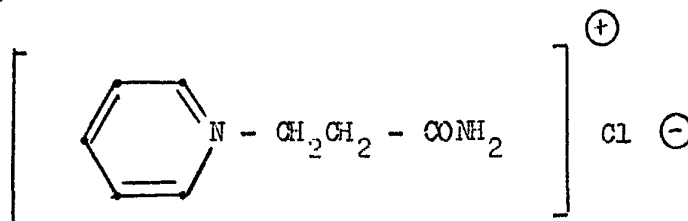
25. K. a) Se disuelven en 300 cc de benceno 144 g de 2-dietilaminopropionamida y se trata la solución con 31,2 g de paraformaldehído y 0,2 g de metilato sódico. Se deja la mezcla reaccionar en agitación a 45° C durante 10 horas

y luego se le añaden, a la temperatura del ambiente, 91,4 g de una solución de ácido clorhídrico al 36,9 % y 92 g de metanol. Se calienta lentamente hasta ebullición la emulsión formada y se separa el agua por destilación aceotrópica. Luego se evapora el residuo, con lo que se obtienen 198 g de un compuesto de la fórmula



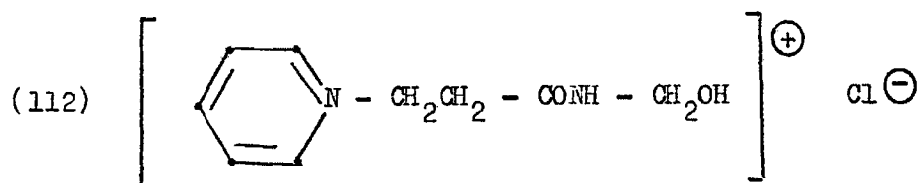
b) Con una solución acuosa al 20 % del compuesto preparado según a) se empapa y termofija papel de filtro de la manera descrita en la prescripción H, b), para obtener 8,7 g de un agente de adsorción. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,6 %, del que 1,3 % es nitrógeno básico.

L. a) Con agitación y a 50° C se trata con 56 g de piridina una solución de 75,2 g de 2-cloropropionamida en 750 cc de dioxano. Se agita esta mezcla a temperatura de 100° C durante 18 horas, se separa por filtración el precipitado originado con el enfriamiento y se le recristaliza de etanol. Se obtienen 65 g de un compuesto de la fórmula



Se disuelven en 60 cc de agua 28,9 g de este compuesto, se trata la solución con 15,8 g de una solución

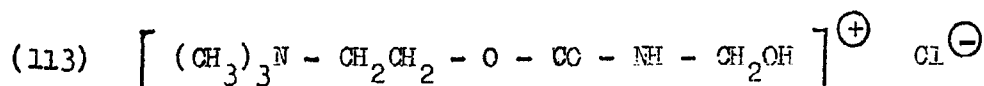
- al 35,5 % de formaldehído y se la agita a la temperatura del ambiente durante 14 días. El pH de la mezcla reaccional se mantiene en 8 por adición de una solución 1 N de hidróxido sódico. La conversión de formaldehído es del 67 % de la teoría. Se obtienen 115 g de una solución al 29 % del compuesto metilólico de la fórmula
- 5.



10. Se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico y se la diluye con agua hasta obtener una solución al 10 %.

- b) Con la solución ácida preparada según a) se empapa y termofija papel de filtro igual que en la prescripción H, b), para obtener 9,0 g de un agente de adsorción. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 1,9 %, del que 0,95 % es nitrógeno básico.
- 15.

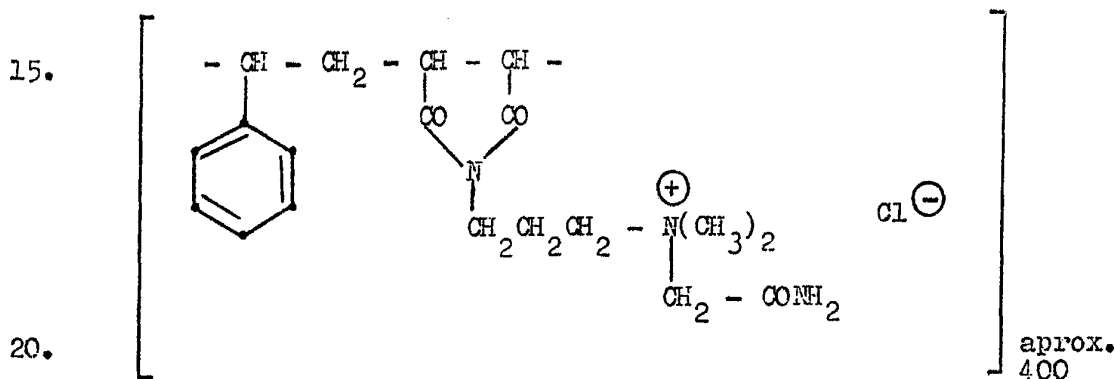
- M. a) Se trata con 25 g de una solución de formaldehído al 36 % una solución de 45,7 g de cloruro de carbamilcolina en 150 cc de agua. Se agita esta mezcla durante tres días a temperatura de 25° C mientras se mantiene el pH a 8,5 por adición de una solución 0,1 N de hidróxido sódico. La conversión de formaldehído es del 95 % de la teoría. Se obtiene una solución al 24 % de un compuesto metilólico de la fórmula
- 20.
- 25.



Se ajusta a pH 4 esta solución por medio de ácido clorhídrico y se la diluye con agua hasta formar una solución al 10 %.

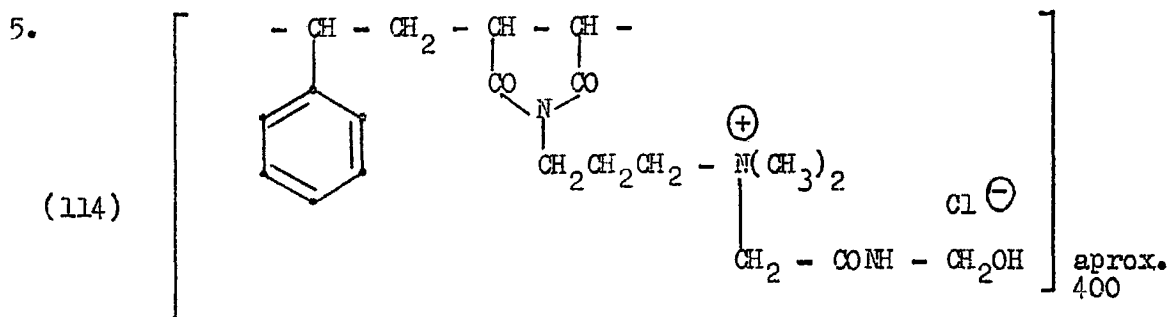
5. b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan 7,7 g de papel de manera que éste absorba 23 g de la solución. Se seca a 170° C durante 5 minutos el papel impregnado y luego se le acaba tal como se ha descrito en la prescripción A, b). El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 0,9 %, del que 0,45 % es nitrógeno básico.
- 10.

N. a) Se disuelven en 80 cc de agua 20 g de un copolimerizado de la fórmula



- y se trata la solución con 8,9 g de una solución de formaldehído al 35,5 %. Luego se calienta hasta 55° C la solución reaccional y se mantiene el pH entre 8 y 8,5
25. por adición de solución 1 N de hidróxido sódico. Después

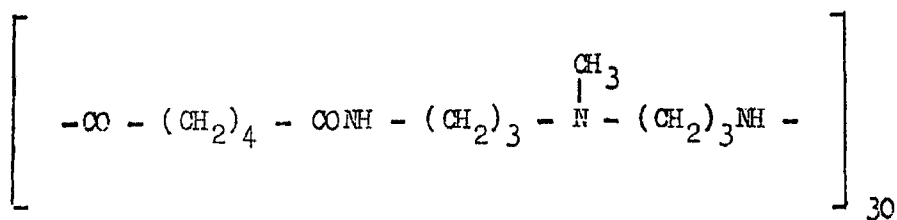
de un período de reacción de 17 horas, la conversión de formaldehído alcanza el 96 % de la teoría. Se obtienen 113 g de una solución al 20 %, límpida, del polimerizado metilolado de la fórmula



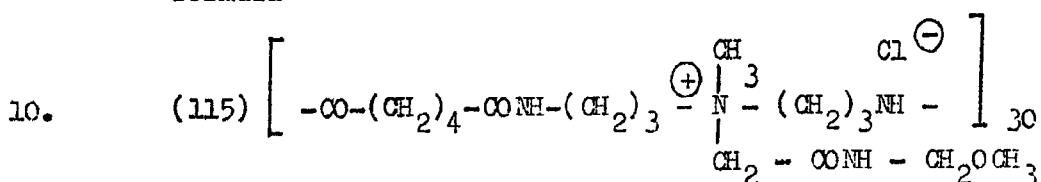
10. Luego se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico concentrado y se la diluye con agua hasta obtener una solución al 10 %.

b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan y termofijan tal como está descrito en la prescripción H, b), 7,7 g de papel de filtro, para obtener 10,7 g de un agente de adsorción. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 2,1 %, del que 0,7 % es nitrógeno básico.

15. 0. a) Se disuelven en 18 cc de dimetilformamida 20. 25,5 g de un polimerizado de la fórmula



5. obtenido por condensación de éster dietílico de ácido adípico con 4-aza-4-metilheptametilendiamina. Agitando y a 70°C se añaden a esta solución 12,3 g de N-metoximetil- α -cloroacetamida. Se continúa agitando la mezcla reaccional durante 18 horas, a 80-85° C y a continuación se evapora. El residuo se disuelve en 147 cc de agua. Se obtiene una solución al 20 % de un polimerizado de la fórmula



La conversión de ión de cloruro es del 88 % de la teoría.

15. Luego se ajusta esta solución a pH 4 con ácido clorhídrico concentrado y se la diluye con agua hasta obtener una solución al 10 %.

20. b) Con la solución ácida preparada según a) se empapan y termofijan tal como está descrito en la prescripción H, b), 7,7 g de papel de filtro, para obtener 8,4 g de un agente de adsorción. El contenido de nitrógeno de este material de adsorción es de 1,8 %, del que 0,45 % es nitrógeno básico.

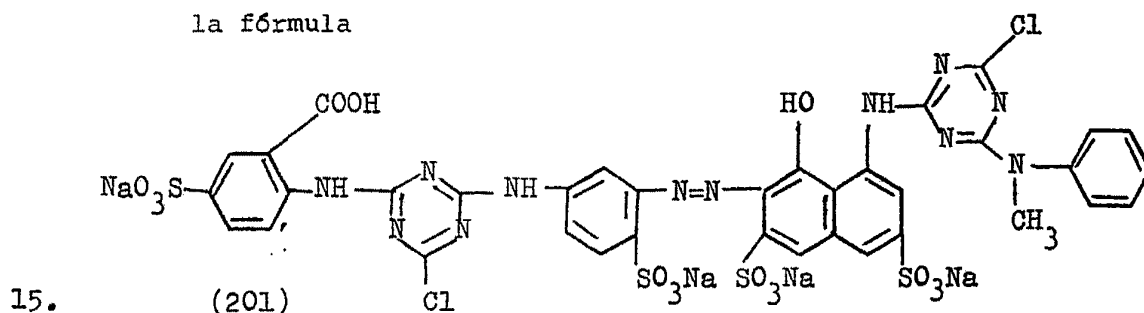
P. Se empapan con una solución ajustada a pH 4, de la composición

25. 20 partes del compuesto metilólico de la fórmula (102),
4 partes de dimetilolmelamina y
76 partes de agua / ácido clorhídrico 5 N,

- 7,7 g de papel de filtro, de modo que éste absorba 24,3 g de la solución. Se seca a 140° C durante 10 minutos el papel impregnado y luego se le acaba tal como está descrito en la prescripción A, b). Se obtienen 9,4 g de un material de adsorción con un contenido de nitrógeno de 6 %.
- 5.

Ejemplos 1 a 7

- En un reactor de agitación se depositan 5 litros de un baño residual teñido de rojo, ajustado a pH de 5,5, que contiene todavía 20 mg por litro del colorante de la fórmula
- 10.



- en forma disuelta. Se calienta el baño de colorante hasta una temperatura de 50° C y se le trata con 1 g cada vez de los materiales de celulosa modificados catiónicamente que se han preparado según las prescripciones A a G, suspendido previamente en 100 cc de agua. En cada prueba se toma después de un período de adsorción de 10 y 30 minutos una muestra que se filtra sobre un filtro plegado y se calcula la concentración de colorante en el filtrado, la cual está indicada en la Tabla I.
- 20.

Tabla 1

Ejem- plo Nº	Adsorbente prepa- rado según la prescripción	Concentración de colorante residual en mg/litro		
		al cabo 10'	30'	
5.	1	A. b)	1,8	0,06
	2	B. b)	0	0
	3	C. b)	1,2	0
	4	D. b)	0,6	0
	5	E. b)	0,7	0
10.	6	F. b)	7	4,8
	7	G. b)	0,4	0

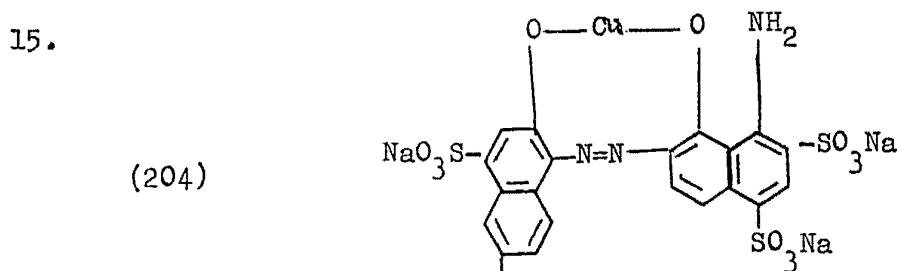
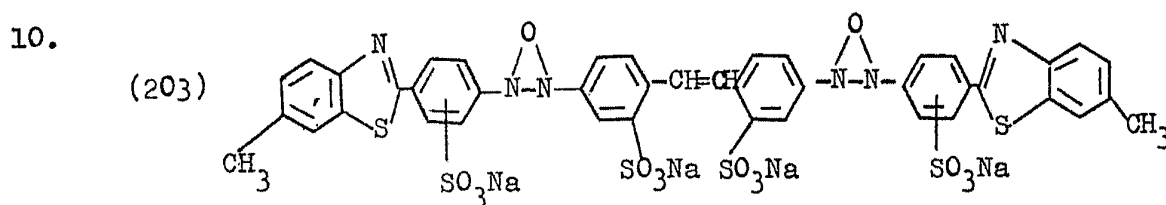
Se obtienen efectos de decoloración igualmente buenos, en el método de lecho sólido, si se emplean, en forma de recortes, los agentes de adsorción reseñados en los Ejemplos 1 a 7.

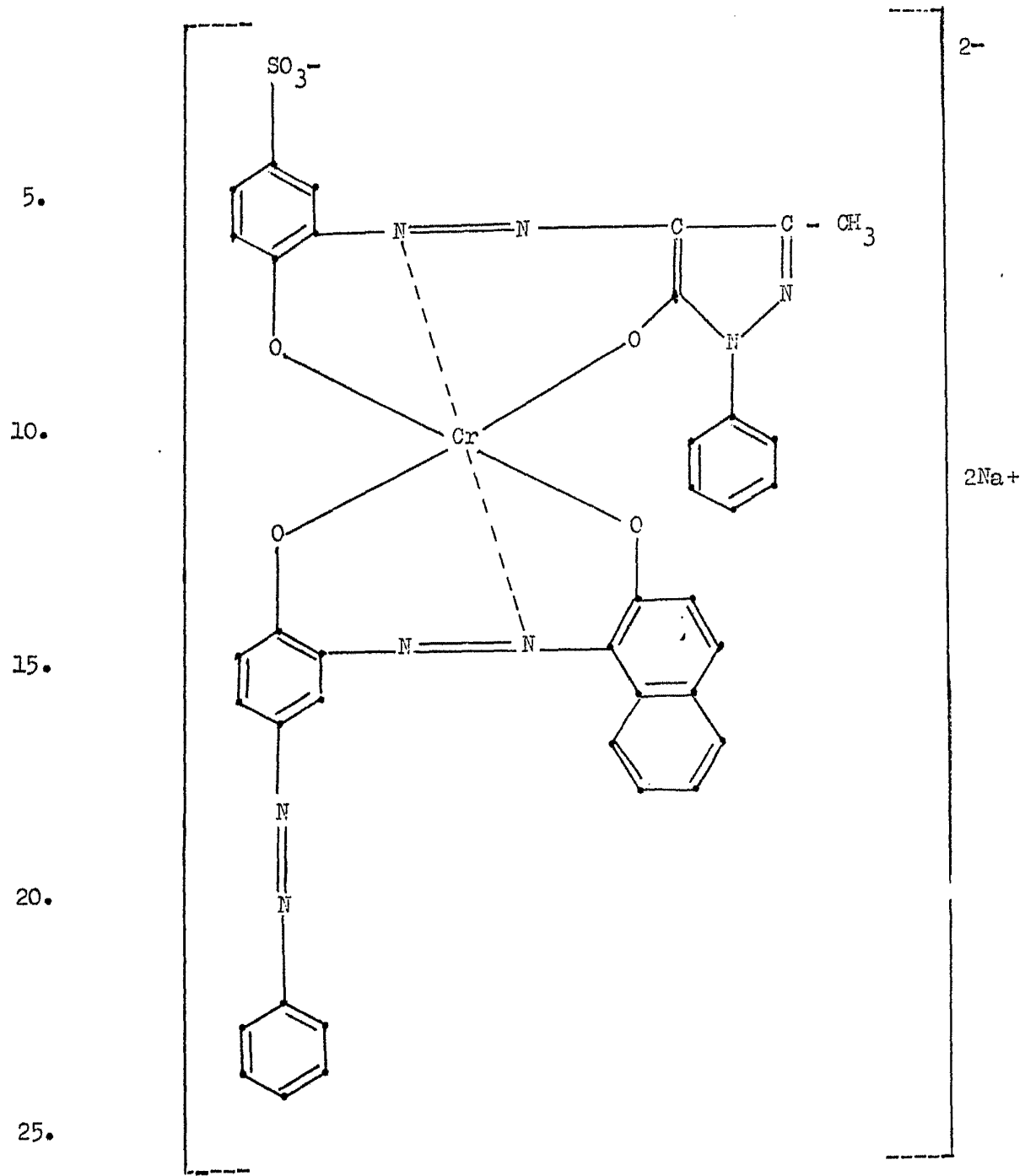
Ejemplo 8

Si en el Ejemplo 7 se emplea un baño residual ajustado a pH 8 y se procede en lo demás tal como se ha indicado para el Ejemplo 7, una muestra tomada después de 10 y 30 minutos de adsorción revela una concentración de colorante de 0,7 mg/litro solamente o bien decoloración completa.

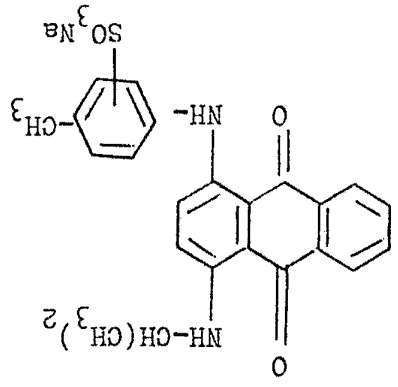
Si en los Ejemplos 1 a 8 se emplea un baño residual que en lugar del colorante de la fórmula (201) indicado para ellos contiene uno de los colorantes de

las fórmulas (202) a (209) siguientes, las muestras tomadas después de períodos de adsorción de 10 y 30 minutos manifiestan decoloraciones prácticamente completas.





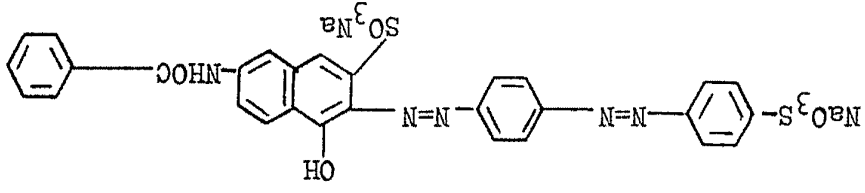
(209)



25.

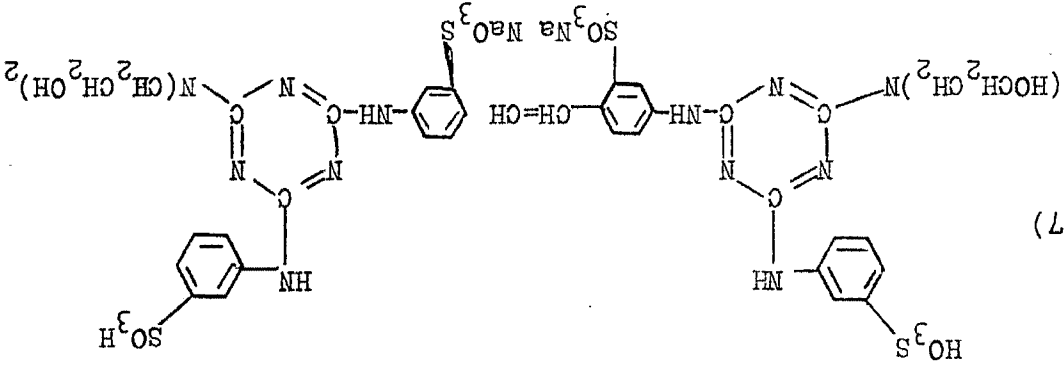
20.

(208)



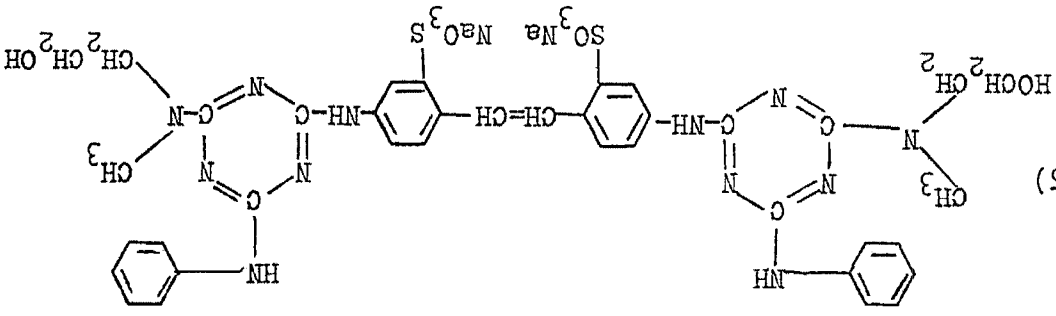
15.

(207)



10.

(206)



5.

Ejemplo 9

De la manera que se ha descrito en los Ejemplos 1 a 8 se ponen en contacto con 60 g de adsorbente preparado según las prescripciones A, b) hasta G, b) 50 litros de un agua residual de una lavandería de estampados, de color violado y caliente a 48° C, que presenta un contenido de TOC de 39 mg por litro. Después de un período de tratamiento de 10 minutos, una muestra del filtrado resulta completamente incolora en todos los casos y presenta un contenido de TOC de 8 mg por litro solamente. (TOC = carbono orgánico total).

Ejemplos 10 a 18

En un reactor de agitación se depositan 5 litros de un baño residual de color rojo, ajustado a pH 7, que contiene todavía 100 mg/litro del colorante de la fórmula (201) en forma disuelta. Se calienta el baño colorante hasta temperatura de 50° C y se le trata con 0,5 g cada vez de los materiales de celulosa modificados catiónicamente que se han preparado según las prescripciones H a O, suspendidos en 50 cc de agua. En cada prueba se toma después de un período de adsorción de 30 minutos una muestra que se filtra sobre un filtro plegado, para calcular las capacidades, indicadas en la Tabla 2, de los adsorbentes utilizados.

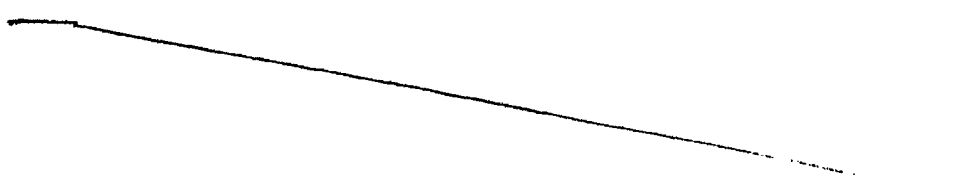


Tabla 2

Ejemplo Nº	Adsorbente preparado según la prescripción	Capacidad %
10	H. b)	11
11	I. b)	12
12	J. b)	27
13	K. b)	31
14	L. b)	24
15	M. b)	12
16	N. b)	12
17	O. b)	10
18	P.	30

5.

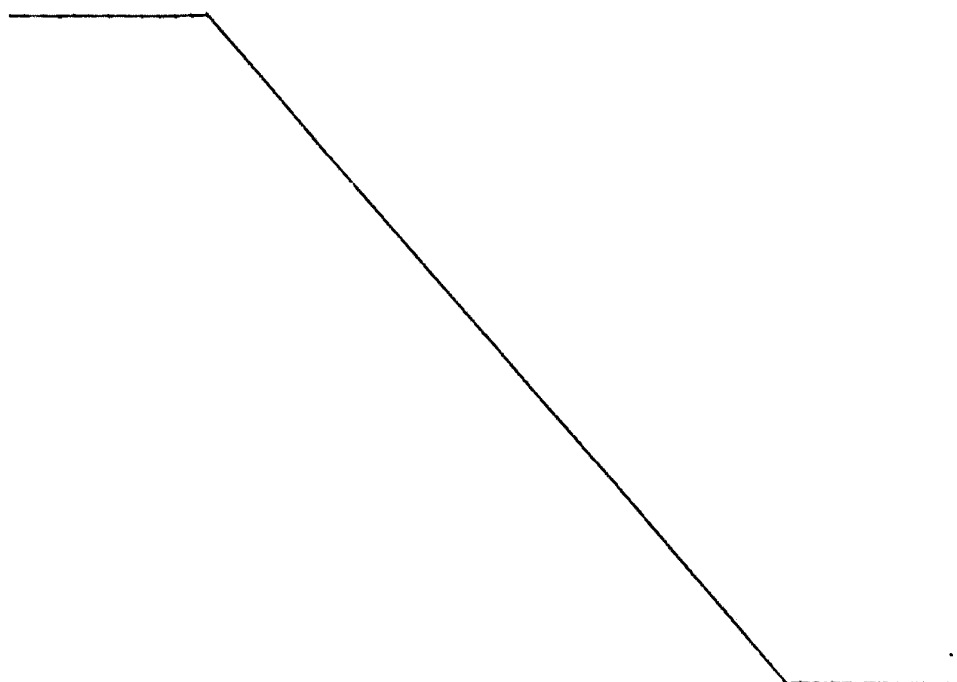
10.

Cantidad de colorante adsorbido · 100

* Capacidad = $\frac{\text{Cantidad de colorante adsorbido} \cdot 100}{\text{Cantidad de adsorbente}}$

15.

Cantidad de adsorbente

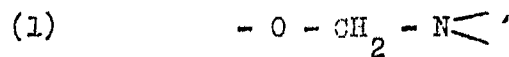


N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza núms.

5. 14798/75 del 14.11.75.

10. 1. Procedimiento para la depuración de aguas residuales de la industria, caracterizado porque las aguas residuales se someten a tratamiento fisicoquímico por contacto con materiales portadores de celulosa modificados catiónicamente cuyo componente catiónico está ligado a la porción de celulosa por medio de la agrupación de la fórmula general



15. donde el nitrógeno pertenece a un grupo amídico de la porción catiónica y el oxígeno está ligado a la porción de celulosa, en cuya realización se verifica el tratamiento a una temperatura comprendida entre 10° y 150°C y eventualmente de 20° a 100° C, opcionalmente en presencia suplementaria de carbón activado.

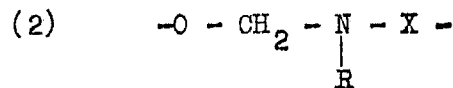
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque las aguas residuales son baños restantes producidos en las industriales textiles, papeleras o del cuero o en la fabricación de colorantes o de aclaradores ópticos, más especialmente comprendiendo

25. materias iónicas orgánicas, colorantes aniónicos o catiónicos, aclaradores ópticos, agentes auxiliares de la industria textil o de la tintorería, tensioactivos, materias cur-

tientes o mezclas de tales sustancias, o bien mezclas de colorantes aniónicos y/o catiónicos con agentes auxiliares aniónicos, catiónicos y/o no ionógenos.

5. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que la depuración se realiza por el método de removimiento o por el método del lecho sólido.

10. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el componente catiónico modificador de la celulosa activa en la depuración está ligado a la porción de celulosa o por medio de la agrupación de la fórmula



en la que

X significa el puente divalente $-CO-$, $-CO-O-$,

15. $-CS-$, $>C=NH$, $\begin{array}{c} \text{(O)} \\ // \\ -P- \\ | \\ OR' \end{array} \begin{array}{l} \text{(O)} \\ \text{m-1} \\ \text{(O)} \\ \text{m'-1} \end{array}$ ó $-SO_2-$ o bien un

un átomo de carbono que es componente de un heterociclo de nitrógeno y vecino del nitrógeno cíclico,

20. R y R' significan hidrógeno o un radical orgánico y \underline{m} y \underline{m}' significan cada vez 1 ó 2,

25. mas particularmente ligados a la porción de celulosa por medio de la agrupación de la fórmula (2) en que R significa hidrógeno o $CH_2O-(H)$ y R' significa alquilo de C_1-C_5 , y especialmente por medio de la agrupación de la fórmula (2) en que X significa el grupo $-CO-$.

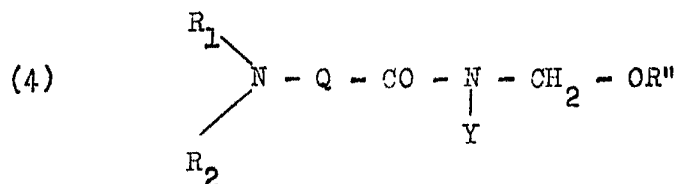
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones

1 a 4, caracterizado en que el componente activo en la depuración constituido por materiales de celulosa modificados presentan también como sustituyentes catiónicos grupos amínicos y/o grupos amónicos cuaternarios.

5. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado en que cuando el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos amínicos estos pueden presentar a lo menos un grupo amínico y a lo menos un grupo de N-metilolcarbonamida, o también un grupo de N-metilolcarbonamida eterificado por alcoxilo de C₁-C₄.

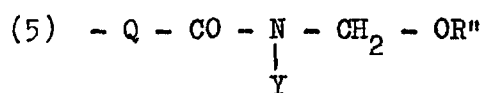
10. 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que así mismo el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de monoaminas o poliaminas alifáticos o heterocíclicos de nitrógeno hidrogenados que presentan a lo menos un grupo de N-metilolcarbonamida.

15. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 y 7, caracterizado en que también el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos metilólicos, eventualmente eterificados, de la fórmula general



en la que

5. R" significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄,
R₁ y R₂ significan, independientemente uno de otro,
hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente
substituido por halógeno, hidroxilo, alcoxilo
inferior o ciano), cicloalquilo, bencilo o el
grupo de la fórmula



10. o bien R₁ y R₂ junto con el átomo de nitrógeno
que los une forman un radical heterocíclico
de 5 o 6 miembros,

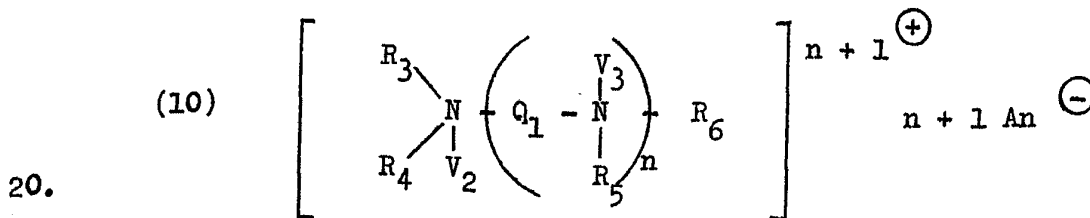
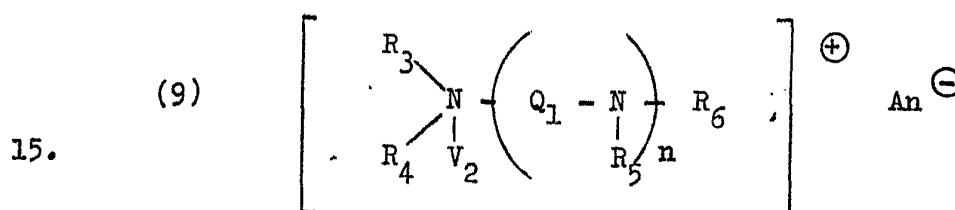
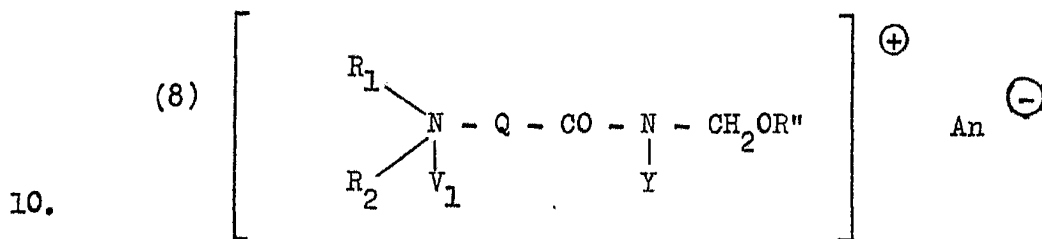
15. Q significa una cadena de alquileno o de alqui-
lino alquil-substituido que tiene a lo sumo
8 átomos de carbono e

20. Y significa hidrógeno, alquilo inferior o CH₂OR",
más especialmente de compuestos de la fórmula (4) en los
que R₁ y R₂ significan ambos alquilo inferior o alcoxilo
inferior - alquilo inferior o bien R₁ y R₂ junto con el
átomo común de nitrógeno significa un radical morfolínico,
Q significa alquileno de C₁-C₃ e Y y R" significan hidró-
geno.

25. 8. Procedimiento según la reivindicación 6,
caracterizado en que más especialmente el componente ca-
tiónico se deriva de alquilenpoliaminas o diacinas hidro-
genadas que presentan a lo menos un grupo de N-metilolcar-
bonamida.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado en que cuando el componente catiónico de los materiales de celulosa modificados se deriva de compuestos de amonio cuaternarios, éstos pueden

5. corresponde a la fórmula



donde

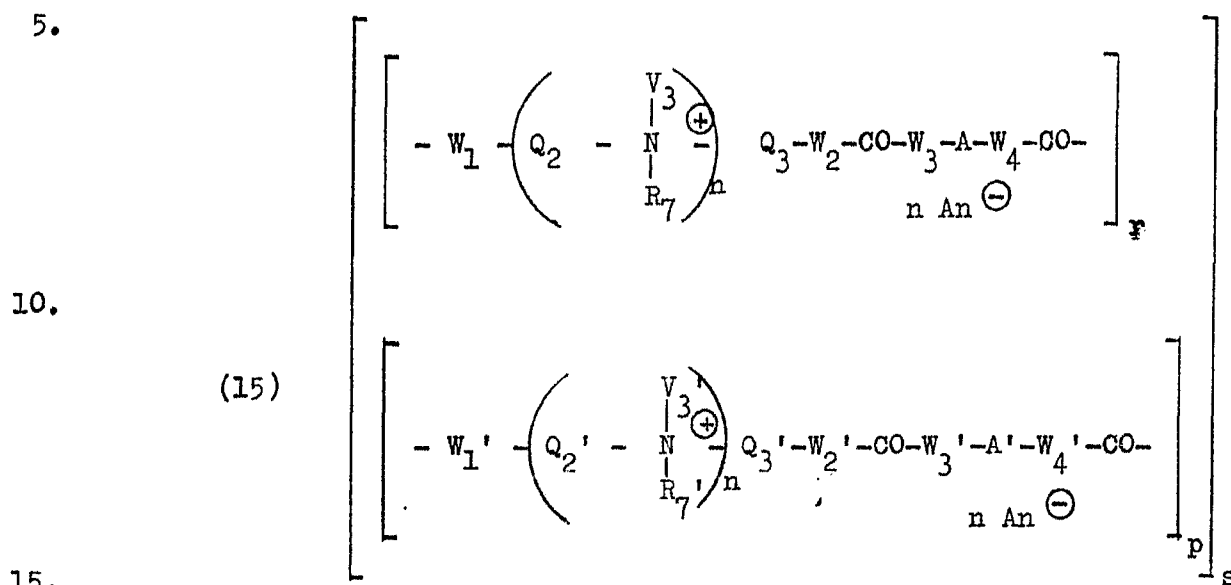
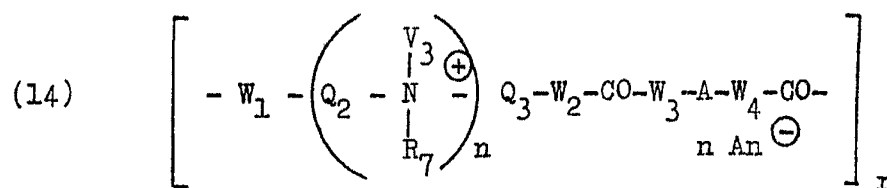
V_1, V_2 y V_3

25.

significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior o bencilo (eventualmente substituidos por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo inferior) o el grupo de la fórmula



- R_1, R_2 y V_1 o R_3, R_4 y V_2 ,
 junto con el átomo de nitrógeno que los une,
 significan un anillo piridínico, eventual-
 mente substituído por alquilo inferior,
5. An \ominus significa el anión o de un ácido orgánico o
 inorgánico y
- $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R'', Q, Q_1, Y$ y \underline{n}
 tienen el mismo significado que en las reivin-
 dicaciones 16 a 21,
10. además de uno a lo menos de los símbolos
- R_3, R_4, R_5, R_6, V_2 y V_3
 representa el grupo de la fórmula (5) y, en
 el caso de ser \underline{n} mayor que 1, cada símbolo
 R_5 o cada símbolo V_3 , independientemente de
15. los otros, puede significar hidrógeno, alquilo
 inferior o bencilo (eventualmente substituídos
 por halógeno, ciano, hidroxilo o alcoxilo in-
 ferior) o el grupo de la fórmula (5) o bien
20. cada uno o algunos de los símbolos R_5 junto
 con el símbolos R_5 vecino y con la agrupación
 común $>N-Q_1-N<$ pueden significar también un
 radical heterocíclico divalente, en particular
 un anillo piperacínico.
10. Procedimiento según una de las reivindica-
 ciones 1 a 4, caracterizado en que cuando el modificador
25. del material celulósico es un componente catiónico, éste
 se deriva de un compuesto polimerico de las formulas gene-
 rales



donde

Q_2, Q_3, Q_2' y Q_3'

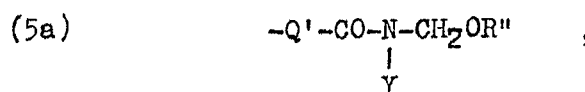
significan, independientemente uno de otro, una cadena de alquileno o de alquileno alquil-substituido, de 2 a 8 átomos de carbono,

20.

V_3, R_7, V_3' y R_7'

significan, independientemente uno de otro, hidrógeno, alquilo inferior (eventualmente substituido por halógeno, hidroxilo, ciano o alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la fórmula (5a)

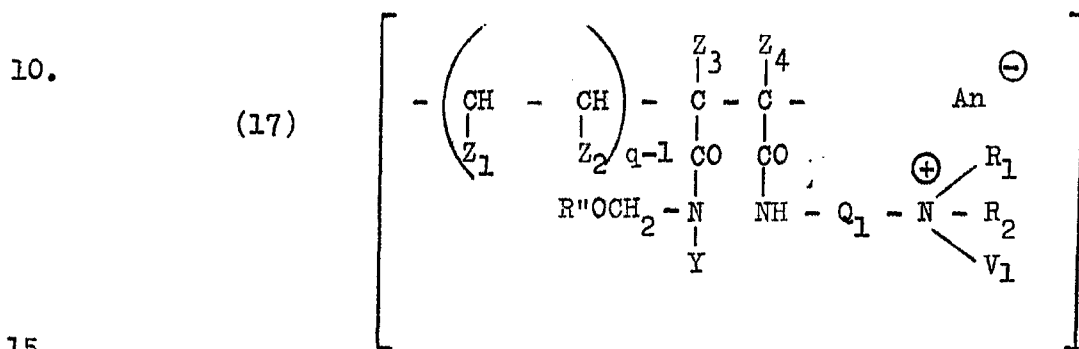
25.



- Q significa metileno o propileno,
- W_1, W_2, W_1' y W_2'
significan, independientemente uno de otro
el enlace directo, oxígeno o el grupo $>N-Y$
5. W_3, W_4, W_3' y W_4'
significan cada uno el enlace directo o $-NH-$
 $-CO-A-CO-$ y $-CO-A'-CO-$
significan cada uno el radical de un ácido
carboxílico polibásico,
10. r y p significan cada uno 1 a 10000,
 s significa 1 a 10 y
 n, An^{\ominus}, R'' e Y
tienen el mismo significado que en las reivin-
dicaciones 16 a 23,
15. además que uno a lo menos de los símbolos
 V_3, R_7, V_3', R_7' e Y
denota el grupo de la fórmula (5a)
 $-Q'-CO-N-CH_2OR''$ y, en el caso de ser \underline{n}
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad Y$
20. mayor que 1, cada uno de los símbolos
 R_7 o V_3 y cada uno de los símbolos R_7' o V_3'
puede significar, independientemente de los
otros, hidrógeno, alquilo inferior (substituido
eventualmente por halógeno, ciano, hidroxilo o
alcoxilo inferior), bencilo o el grupo de la
fórmula (5a) o bien cada uno de los símbolos
o algunos de los símbolos R_7 y R_7' junto con
un símbolo R_7 o respectivamente R_7' vecino y
con la agrupación $>N-Q_2-N<$ y $>N-Q_2'-N<$
- 25.

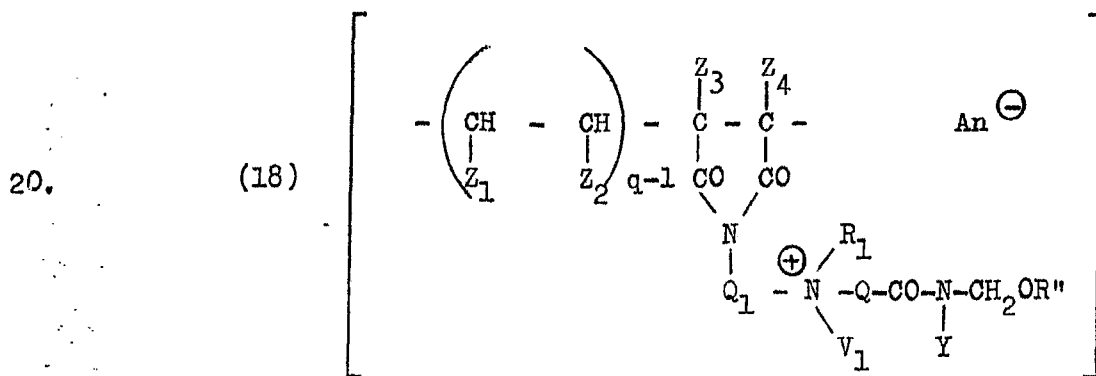
que los uno pueden significar un radical heterocíclico divalente, en particular un anillo piperacínico.

5. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el componente catiónico modificador de la celulosa se deriva de un compuesto polimérico o copolimérico que presenta en la molécula unidades periódicas de las fórmulas



15.

ó



25.

donde de los símbolos

Z_1 y Z_2 uno significa hidrógeno y el otro significa hidrógeno, alquilo inferior, ciano, carboxilo o carbamoilo,

Z_3 y Z_4 significan, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo inferior,

q significa 1 ó 2 y

$R_1, R_2, R'', V_1, Q, Q_1, Y$ y An \ominus

5. tienen el mismo significado que en las reivindicaciones 7 a 9.

10. 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado en que el material de celulosa modificado catiónicamente resulta del tratamiento de conjunto de un precondensado de aminoplasto desprovisto de grupos básicos.

13. Procedimiento para la depuración de aguas residuales de la industria..

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 68 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 Noviembre 1976
p.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORRA