

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



Concedido el Registro de Patentes con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

NUMERO	478413	10 A1
FECHA DE PRESENTACION	23 FEB. 1979	

(Case 1-11612/+)

PATENTE DE INVENCION

478.413

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
2036/78-2	24 Febrero 1.978	SUIZA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C02 E 5/02	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA EXCLUIR DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS LOS IONES DE METALES PESADOS"

71 SOLICITANTE (ES)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASELGA. (Suiza)

72 INVENTOR (ES)
Guentin Bowes - Rudolf F. Wurster

73 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

74 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

POOR
QUALITY

DESCRIPCIÓN

=====

Este invento se refiere a un procedimiento para excluir de las soluciones acuosas, y especialmente de las aguas residuales, los iones de metales pesados. El nuevo procedimiento se caracteriza por ponerse las soluciones acuosas en contacto con un adsorbente insoluble en el agua, constituido por

5.

- 1) un compuesto polinitrogenado básico, acilable,
- 2) un ácido carboxílico alifático o aralifático que contiene sustituyentes móviles o un enlace múltiple adicionable y
- 3) un compuesto reticulante, distinto del componente 2), que presenta a lo menos dos sustituyentes reactivos.

10.

15.

Se habían desarrollado ya hasta ahora diversos productos quelatógenos para adsorber los metales pesados en las aguas residuales. Así, por ejemplo, se conoce la exclusión o captación de iones de metal pesado contenidos en los líquidos por medio de un material de celulosa anfótero formador de quelatos. Ahora se ha descubierto sorprendentemente que los iones de metal pesado se pueden adsorber selectivamente si se utiliza un adsorbente del tipo mencionado al principio que esté exento de celulosa. El adsorbente utilizable en virtud de este invento tiene capacidad elevada y selectiva de

20.

adsorción para los iones de metales pesados, excelente capacidad quelatógena y estabilidad quelática y además es regenerable.

5. Comparado a los adsorbentes a base de celulosa, el adsorbente empleado en virtud de este invento tiene, manteniendo la misma cinética, mayor capacidad.

10. Por el procedimiento conforme a este invento se puede reducir el contenido de metales en las aguas residuales hasta cantidades prácticamente despreciables de 2,5 ppm solamente, y en muchos casos hasta incluso 0,01 ppm, por lo que las aguas residuales así tratadas pueden entregarse como exentas de iones de metal pesado u oxidiones de metal pesado.

15. A las aguas residuales tratables por el procedimiento de este invento pertenecen diversas aguas industriales que contienen iones de metales con un potencial normal normalmente mayor de -1,5 V, de preferencia entre -1,0 y +0,85 V, a 25° C. Iones de esta índole son por ejemplo Cd^{++} , Cu^{++} , Ni^{++} , Sn^{++} , Pb^{++} , Hg^{++} , Ag^+ , UO_2^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++} y Co^{+++} .

20.

La exclusión de los iones metálicos se realiza convenientemente a temperatura de 10 a 100° C.

25. De preferencia, sin embargo, se realiza a temperatura de 20 a 70° C. 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 ejem-

plo entre 2 y 12. No obstante, correcciones del pH, por ejemplo hasta un índice de 2 a 9, y especialmente de 3 a 7, pueden facilitar o acelerar el proceso de depuración según sea la naturaleza del adsorbente.

5.

El tratamiento de las aguas residuales puede efectuarse en discontinuo, en semicontinuo o en continuo. En principio son aptas en el sentido del invento las modalidades de realización siguientes:

10.

a) El método llamado "de agitación", en el que el agua que ha de ser depurada se remueve con el adsorbente en un receptáculo o una serie de receptáculos y luego se separa.

15.

b) El método llamado "del lecho fluente", en el que el adsorbente es mantenido en estado de suspensión o cernimiento por la corriente del líquido que se ha de depurar.

20.

c) El método llamado "del lecho fijo", en el que el líquido que ha de ser depurado se hace pasar por un adsorbente dispuesto a modo de filtro.

Si de estas tres variantes del procedimiento se emplea el método c), del lecho fijo, son apropiadas las tres modalidades de equipo siguientes:

25.

1. El aparato para el tratamiento está unido de modo fijo con el dispositivo del adsorbente.
2. El dispositivo del adsorbente es móvil y puede ser acoplado como convenga a cualquier aparato de tratamiento.

3. Las aguas residuales emanantes de los líquidos de tratamiento se reúnen en un receptáculo apropiado y de ahí se hacen pasar juntas por el adsorbente.

5. La producción de los adsorbentes empleados según este invento puede efectuarse por reacción o por mixturación y reacción de los tres componentes en cualquier orden de sucesión.

10. De preferencia estos productos se producen haciendo reaccionar con el componente 3) el producto de reacción de los componentes 1) y 2).

15. También se pueden producir los materiales de adsorción haciendo reaccionar con el componente 2) el producto de reacción o una mezcla de los componentes 1) y 3).

Con ventaja el adsorbente utilizable según este invento se compone de:

20. 1 mol básico del componente 1),
0,05 a 0,8 moles, preferentemente 0,4 a 0,7 moles, del componente 2) y
0,05 a 1,0 mol, preferentemente 0,1 a 0,5 moles, del componente 3).

25. Por mol básico se entiende el peso molecular del elemento estructural periódico dentro de la molécula del polímero.

Como compuestos polinitrogenados acilables 1) para la producción de los adsorbentes son aptos fundamentalmente oligomerizados o polimerizados que pre-

senten grupos amínicos acilables, o sea grupos amínicos primarios o secundarios.

5. En calidad de compuestos oligoméricos que presentan grupos amínicos primarios y secundarios cabe señalar especialmente las alquilenpoliaminas con un total de 4 a 50 átomos de carbono y 3 a 12 grupos amínicos.

10. Estas alquilenpoliaminas son, por ejemplo, dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilentríamina, tripropilentetramina, dihidroxidipropilentríamina, dibutilentriamina, tributilentetramina, tetrabutilenpentamina, dipentilentríamina, tripentilentetramina, tetrapentilenpentamina, dihexametilentriamina, trihexametilentetramina y tetrahexametilenpentamina.

15. En concepto de oligomerizados pueden usarse también productos de adición de alquilenpoliaminas y ésteres alquílicos de C_1-C_6 de ácido acrílico o metacrílico, como los que se describen por ejemplo en la patente norteamericana 3 305 493.

20. De preferencia entran en cuenta como componente 1) polimerizados que presentan grupos amínicos primarios y/o secundarios.

25. Polimerizados básicos adecuados son sobre todo las polialquileniminas, que de conveniencia presentan un peso molecular medio (PM) de 1.000 a 200.000 y preferentemente de 10.000 a 100.000. Estos polimerizados tienen normalmente una viscosidad Brookfield de

500 a 20.000 centipoises (cp) a 20° C. Las polialquileniminas se derivan preferentemente de alquileniminas con 2 a 4 átomos de carbono. Como alquileniminas son aptas en particular la etilenimina, la propilenimina, la 1,2-butilenimina y la 2,3-butilenimina. De todas las polialquileniminas se emplea con preferencia la polietilenimina. Tienen interés práctico especial las polietileniminas que presentan un peso molecular medio de 10.000 a 100.000 y en particular de 30.000 a 40.000.

10. Asimismo pueden utilizarse como polímeros básicos acilables productos de reacción de halogenhidrinas o dihalogenhidrinas con alquilen- o polialquilen-poli-aminas o -iminas, como por ejemplo los productos de reacción de epíclorohidrina con dietilentriamina, dipropilentriamina o trietilentetramina y respectivamente con polietilenimina. Productos de reacción básicos de esta índole están descritos por ejemplo en la DT-AS 1.010.736.

20. En calidad de polimerizados nitrogenados básicos acilables son aptas también las poliamidas básicas, solubles, que se producen por condensación de ácidos policarboxílicos provistos de 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente de dos ácidos carboxílicos básicos, por ejemplo ácido adípico o sus derivados funcionales, como por ejemplo ésteres, amidas o anhídridos, con poliaminas, en especial polialquilenpoliaminas, como se las describe por ejemplo en la patente norteamericana 2.882.185.

- Tienen interés práctico particular como polimerizados básicos acilables también las poliamido-poliaminas que se obtienen por reacción de ácidos grasos polimerizados, de preferencia di- a tri-merizados, con poliaminas, de conveniencia en relación tal que la resina poliamídica que resulte tenga un índice de amina en la escala de 200 a 650 mg aproximadamente de hidróxido potásico por gramo de poliamido-poliamina.
- 5.
10. En concepto de poliaminas utilizables para la producción de las poliamidas básicas pueden emplearse poliaminas aromáticas o poliaminas alifáticas especiales que pueden contener igualmente estructuras heterocíclicas, como por ejemplo imidazolinas. En el caso de las poliaminas alifáticas se trata preferentemente de alquilenpoliaminas con un total de 2 a 8 átomos de carbono y 2 a 5 grupos amínicos.
- 15.
20. Los ácidos grasos poliméricos, que para mayor ventaja se hallan en las poliamidas de esta índole, se obtienen por polimerización de uno o varios ácidos alifáticos o aromáticoalifáticos de cadena larga, insaturados, o de sus ésteres u otros derivados fáciles de transformar en el ácido. Ejemplos apropiados de tales ácidos grasos poliméricos están descritos en las patentes británicas 878.985 y 841 554.
- 25.
- De preferencia las poliamidopoliaminas se producen a partir de polialquilenpoliaminas y ácidos grasos alifáticos, dímeros hasta trímeros, insaturados

- etilénicamente, que se derivan de ácidos monocarboxílicos con 16 a 22 átomos de carbono. Estos ácidos monocarboxílicos son ácidos grasos con un enlace, a lo menos, insaturado etilénicamente y preferentemente con 2 a 5 enlaces insaturados etilénicamente. Representantes de esta clase de ácidos son por ejemplo el ácido oleico, el ácido hircagónico, el ácido eleostearico, el ácido licánico, el ácido araquidónico, el ácido clupanodónico y en particular el ácido linólico y el linolénico. Estos ácidos pueden obtenerse de aceites naturales, en los cuales aparecen sobre todo en forma de glicéridos.

- Muy apropiados son los ácidos linólicos o linolénicos dimerizados hasta trimerizados. Los productos técnicos de estos ácidos contienen normalmente de 75 a 95 % en peso de ácido dímero, de 4 a 22 % en peso de ácido trímero y de 1 a 3 % en peso de ácido monómero.

- Un representante típico de las poliamidopoliaminas se obtiene a partir de ácido linólico-ácido linolénico polimerizado y dietilentriamina y tiene un índice de amina de 350 a 400 mg de KOH por gramo.

- Otras resinas poliamídicas básicas acilables son por ejemplo los productos que se obtienen por reacción de halogenhidrinas (por ejemplo, epíclorohidrina) con aminopoliamidas a base de polialquilaminas y ácidos dicarboxílicos alifáticos de 2 a 10 átomos de

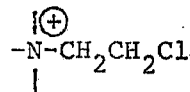
carbono, como los que están descritos en la patente norteamericana 3.311.594, por ejemplo.

- También pueden usarse como componente 1) poliamidas básicas obtenidas por polimerización de condensación a temperaturas altas partiendo de una
5. mezcla de reacción que contiene ácidos grasos poliméricos (producidos según las patentes británicas n° 878.985 y n° 841.544), ácidos grasos monómeros y poli-alquilenpoliaminas inferiores.
10. El componente 2) necesario para la producción de los materiales de adsorción utilizables según este invento sirve para formar el grupo quelatógeno de ácido amínico. Para este fin es conveniente añadir en primer lugar el componente polimérico básico 1) con el
15. componente 2) portador de grupos carboxílicos. En el caso del componente 2) se trata de conveniencia de ácidos carboxílicos alifáticos o aralifáticos, o sus sales alcalinas, que presentan átomos de halógeno móviles o enlace múltiples adicionales, en particular
20. enlaces de C-C. Como átomos de halógeno móviles se toman en cuenta por ejemplo el bromo, el flúor o, de preferencia, el cloro, que deben su movilidad por ejemplo al enlace a átomos de carbono α o β de los ácidos carboxílicos.
25. Ácidos carboxílicos apropiados que presentan átomos de halógeno móviles son los ácidos halogenacéticos, que en ocasiones están substituídos en posición

5. α por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxialquilo inferior, alcoxilo inferior -alquilo inferior, alquiltio inferior-alquilo inferior, carboxialquilo inferior, fenilo o bencilo. El radical de ácido se halla preferentemente en forma de sal, por ejemplo de sal alcalina, como sal sódica o potásica.

- Ejemplos de ácidos halogencarboxílicos que entran en consideración son el ácido cloroacético, el ácido bromoacético, el ácido α -cloropropiónico, el 10. ácido β -cloro- o β -bromo-propiónico, el ácido α -cloro- β -hidroxipropiónico, el ácido clorosuccínico, el ácido α -fenil- α -cloro- o - α -bromo-acético, el ácido β -bromo- β -fenil-propiónico o el ácido α -cloro- β -metiltio-propiónico, así como también el ácido α - o β -cloro- o 15. -bromo-acrílico, el ácido α, β -dicloro- o -dibromo-acrílico, el ácido α, β - o γ -cloro- o -bromo-crotónico, el ácido α, β -diclorocrotónico y el ácido cloro- o bromo-maleico o -fumárico. Se prefiere especialmente el ácido cloroacético. Como enlace múltiple adicionalmente entra en cuenta por ejemplo el enlace doble de 20. C-C o el enlace triple de C-C situado en posición vecina al grupo carboxílico. Ejemplos de ácidos carboxílicos adicionales son el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotónico, el ácido propiónico, 25. el ácido maleico o el ácido fumárico. Substituyentes móviles en el componente 2) pueden ser también grupos OH, así como sus formas eterificadas o esterificadas.

- Como componente 3) pueden tomarse en consideración compuestos monoméricos o poliméricos que tengan propiedades reticulantes y sean capaces de establecer un enlace químico tanto con el producto de la reacción de los componentes 1) y 2) como, directamente, con el compuesto polimérico básico 1). Estos compuestos, provistos de dos grupos funcionales a lo menos, deben su reactividad a un enlace múltiple adiccionable, a un grupo epoxídico, a un grupo aciridínico, a un sustituyente desdoblable como amina terciaria o de preferencia a un sustituyente desdoblable como anión, que también pueden hallarse en combinación. A título de enlace múltiple adicionante contienen, por ejemplo, la agrupación $-\text{CO}-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{|}{\text{C}}}{=}}$, $-\text{CO}-\text{C}\equiv\text{C}$ o $-\text{SO}_2-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\underset{\underset{|}{\text{C}}}{=}}$ o también el grupo de isocianato o isotiocianato. En calidad de grupos desdoblables el componente 3) puede presentar grupos amónicos cuaternarios que son desdoblabados como aminas terciarias, por ejemplo grupos de trimetilamonio o piridinio o también grupos de sulfonio. Como grupo reactivo preferido el componente 3) contiene sin embargo sustituyentes con un radical desdoblable como anión, de preferencia con átomos de halógeno móviles. Tales radicales desdoblables como anión deben su movilidad, por ejemplo, a la influencia de grupos electrófilos, como el grupo $-\text{CO}-$ o $-\text{SO}_2-$, en radicales alifáticos saturados. También pueden deber su movilidad a la influencia de un átomo de nitrógeno cuaternario, como en el grupo



o, en radicales aromáticos, a la influencia de grupos electrófilos situados en posición ortho y para, por ejemplo grupos de nitro, hidrocarbonosulfonilo o hidrocarbonocarbonilo o también al enlace a un átomo de carbono cíclico que es vecino de un átomo de nitrógeno cíclico terciario, como en radicales de halogentriacina o halogenpirimidina.

Se han revelado sumamente ventajosos como componente 3) los haluros de carbonimida cíclicos y sobre todo los compuestos halogendiacínicos o halogen-triacínicos provistos a lo menos de dos substituyentes móviles.

En el caso de los haluros de carbonimida cíclicos empleados aquí como componente 3) se trata con ventaja de

a) compuestos s-triacínicos con dos átomos de halógeno, a lo menos, ligados a átomos de carbono, como por ejemplo el cloruro de triclanógeno, el fluoruro de triclanógeno, el bromuro de triclanógeno y asimismo productos primarios de condensación de fluoruro de triclanógeno, cloruro de triclanógeno o bromuro de triclanógeno con, por ejemplo, agua, amoníaco, aminas, alcoholes, alquilmercaptanos, fenoles o tiofenoles;

b) pirimidinas con dos átomos de halógeno reactivos a lo menos, como la 2,4,6-tricloro-, la 2,4,6-trifluoro- o la 2,4,6-tribromo-pirimidina, que pueden estar ulteriormente substituidas en posi-

- ción 5, por ejemplo, por un grupo de alquilo, alqueniilo, fenilo, carboxilo, ciano, nitro, clorometilo, clorovinilo, carboalcóxilo, carboximetilo, alquilsulfonilo, carbonamido o sulfonamido, pero de preferencia por halógeno, como cloro, bromo o flúor. Halogenpirimidinas especialmente aptas son la 2,4,6-tricloro- y la 2,4,5,6-tetracloro-pirimidina;
- 5.
- c) haluros de ácido halogenpirimidincarboxílico, como por ejemplo el cloruro de ácido dicloro-pirimidin-5- o -3-carboxílico;
- 10.
- d) haluros de ácido 2,3-dihalogen-quinoxalin-, -quinazolin- o -ftalacin-carboxílico o -sulfónico, como el cloruro de ácido 2,3-dicloroquinoxalin-6-carboxílico o -6-sulfónico, el cloruro de ácido 2,6-dicloroquinazolin-6- o -7-carboxílico y el cloruro o bromuro de ácido 1,4-dicloroftalacin-6-carboxílico;
- 15.
- e) haluros de ácido 2-halogen-benzo-tiazol- u -oxazol-carboxílico o -sulfónico, como el cloruro de ácido 2-clorobenzotiazol- u -oxazol-5- o -6-carboxílico o -sulfónico;
- 20.
- f) haluros de halogen-6-piridazonil-1-alcanoílo o -1-benzoílo, como por ejemplo el cloruro de 4,5-dicloro-6-piridazonil-1-propionilo o -1-benzoílo.
- 25.

Otros compuestos que presentan a lo menos dos substituyentes reactivos y que pueden ser utilizados como componente 3) son, por ejemplo:

5. g) anhídridos o haluros de ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos alifáticos α, β -insaturados, de preferencia con 3 a 5 átomos de carbono, como el anhídrido maleico, el cloruro de ácido acrílico, el cloruro de ácido metacrílico y el cloruro de ácido propiónico;
10. h) anhídridos o haluros de ácidos monocarboxílicos o ácidos dicarboxílicos alifáticos provistos de átomos de halógeno móviles, preferentemente con 3 a 10 átomos de carbono, o de ácidos carboxílicos aromáticos, como por ejemplo cloruro de cloroacetilo, cloruro de ácido β -cloropropiónico, cloruro de ácido α, β -dibromopropiónico, cloruro de ácido α -cloro- o β -cloro-acrílico, anhídrido cloromaleico, cloruro de ácido β -clorocrotónico o respectivamente haluros de ácido fluoro-nitro- o cloro-nitro-benzoico o -sulfónico en los que el átomo de flúor o de cloro se halla en posición ortho y/o para respecto al grupo nitro;
- 15.
- 20.
25. i) N-metilolamidas de ácido carboxílico o respectivamente derivados funcionales, reactivos, de estos compuestos metilólicos. En concepto de N-metilolamidas de ácido carboxílico entran en cuenta sobre todo la N-metilol-cloroacetamida, la N-metilol-bromoacetamida, la N-metilol- α, β -

5. -dicloro- o -bromo-propionamida, la N-metilol-
-acrilamida y la N-metilol- α -cloro- o - α -bromo-
-acrilamida. Como derivados reactivos de las
N-metilolamidas de ácido carboxílico entran en
cuenta, por ejemplo, las N-clorometil- o N-bro-
mometil-amidas respectivas;
10. j) N-metilolureas o N-metilolmelaminas, eventual-
mente eterificadas, como por ejemplo la N,N-di-
metilolurea, el éter dimetílico de N,N-dimeti-
lolurea, la N,N'-dimetilol-etilen- o -propilen-
-urea, la 4,5-dihidroxi-N,N'-dimetiloletilenurea
o su éter dimetílico y respectivamente la di-bis-
-hexametilolmelamina, el éter dimetílico de tri-
metilolmelamina, el éter di-bis-trimetílico de
15. pentametilolmelamina y el éter penta- o hexa-me-
tílico de hexametilolmelamina;
20. k) productos de condensación de diarilalcanos,
provistos de un grupo de hidroxilo fenólico
por lo menos, con halohidrinas, por ejemplo
el diepóxido de 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-pro-
pano y epiclorohidrina, así como también el
éter triglicidílico de glicerina, el diisocia-
nato de toluileno o la tris-acriloil-hexahidro-
-s-triacina.

25. Alquilo inferior y alcoxilo inferior cons-
tituyen normalmente en la definición de los radicales
que entran en cuenta en los componentes 2) y 3) grupos

de dicha índole que presentan de 1 a 5, y en especial de 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 combinación con todos los substituyentes anteriores, significa por ejemplo flúor, bromo o, de preferencia, cloro.

Los materiales de adsorción preferidos pueden producirse por reacción de un condensado de una polietilenimina de peso molecular medio 10.000 a 100.000, y especialmente de 30.000 a 40.000, y un ácido haloacético del tipo indicado al principio, eventualmente substituído en posición α , en particular ácido cloroacético, con un compuesto de halogen-di- o -tri-acina que contenga por lo menos dos substituyentes móviles, en especial el cloruro de triclorógeno.

Las condiciones de reacción para producir los materiales de adsorción se han de elegir, según el orden de sucesión de las materias de partida usadas, de modo que no acontezca ningún cambio prematuro de substituyentes móviles, ya sea por pH demasiado alto del medio de reacción, ya sea por temperatura demasiado elevada. Por ello se actúa de preferencia en medio acuoso diluído, en las condiciones de temperatura y de pH más suaves que sea posible, o sea, según la estabilidad y la capacidad de reacción de los componentes 1) y 2), a temperaturas de 0 a 100° C y con índices de pH de 3 a 11, preferentemente en presencia de agentes amortigua-

5. dores del ácido mineral, como por ejemplo acetato sódico, carbonato sódico o hidróxido sódico. Las reacciones, según las propiedades de los componentes, pueden efectuarse en solución o en dispersión fina, por ejemplo como suspensiones o emulsiones, eventualmente con auxilio de disolventes orgánicos inertes, fáciles de excluir, como las cetonas alifáticas inferiores.

10. La cantidad de los agentes de adsorción utilizados para la exclusión de los iones metálicos puede variar en amplia escala según la naturaleza de los iones metálicos que se hayan de separar. Según que lo decisivo sea el contenido final de iones metálicos que se ha de alcanzar en el agua o el aprovechamiento económico de la capacidad del adsorbente, éste se incluye en grandes excesos, hasta el céntuplo de la cantidad teórica, o en cantidades más o menos estequiométricas.

20. Mediante la elección adecuada del adsorbente, los iones metálicos pueden extraerse hasta el 95 % y en algunos casos hasta casi el 100 %. En circunstancias en que no se logre la exclusión completa de los iones metálicos por medio de un solo tratamiento de las aguas residuales con el adsorbente, se recomienda repetir la operación de purificación.

25. En las recetas de preparación y los ejemplos que siguen, los porcentajes son siempre porcentajes en peso.

RECETAS DE PREPARACIÓN

Receta 1

5. a) Se depositan a la temperatura del ambiente 258 g de polietilenimina (solución acuosa al 50 %) de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y 500 cc de agua. Agitando, se añaden 175 g de ácido monocloroacético, sal sódica. Luego se calienta la mezcla a 80° C durante 40 minutos y con adición de solución 3 N de hidróxido sódico se la mantiene durante 8 horas a pH de 8,5 - 9,0. A continuación se la enfría hasta la temperatura del ambiente y se ajusta el pH a 7,0 con 96 cc de ácido sulfúrico 10 N. Luego se mezcla con agua el producto de la reacción hasta un volumen de 1410 cc.
- 10.
15. b) A 235 cc de la solución de producto de condensación obtenida según a) se añaden a gotas, en agitación y a la temperatura del ambiente, 18,44 g de cloruro de triclorógeno disueltos en 115 cc de acetona, en el curso de 10 minutos. Se sigue agitando la suspensión blanca durante 4 horas, con pH de 1, se separa por filtración el producto, se le lava con 100 cc de acetona y 500 cc de agua y se le seca a 40° C. Se obtienen 42,8 g de un material de adsorción de color amarillo claro y un contenido de nitrógeno del 17 %.
- 20.
- 25.

Receta 2

5. a) A la temperatura del ambiente y en agitación se tratan con 136,3 g de ácido monocloroacético; sal sódica, 100 g de polietilenimina (solución acuosa al 50 %), de peso molecular medio 30.000 a 40.000, y 500 cc de agua. Se calienta luego a 80° C la mezcla y se la mantiene durante 2 1/2 horas a pH de 9 a 10 con adición de solución 5 N de hidróxido sódico. A continuación se la enfría hasta la temperatura del ambiente y se ajusta el pH a 7 con ácido sulfúrico 10 N. Luego se ajusta con agua el producto de la reacción a un volumen de 1200 cc.
- 10.
15. b) 60 cc del producto de reacción obtenido según el párrafo a) de esta Receta 2 se mezclan con 7 g de N,N-dimetilolurea. Luego se ajusta la suspensión blanca a pH 4,5 con ácido clorhídrico al 37 % y agitándola se la calienta a 150° C, con lo que se elimina el agua y la masa se endurece.
20. Después de 10 minutos más de condensación, se obtienen 20 g de un producto de condensación de color pardoamarillo y con un contenido de nitrógeno de 15,3 %.

Receta 3

25. Se mezclan con 6,35 g de trimetilolmelamina 60 cc del producto de reacción obtenido según la Receta 2, a). Luego se ajusta la suspensión blanca a pH 4,5

5. con ácido clorhídrico al 37 % y se la calienta a 150° C con agitación, lo que hace que el agua se elimine y la masa se endurezca. A continuación se mantiene la masa a 60° C por 5 horas todavía. Se obtienen 19,9 g de un producto de condensación de color pardoamarillo y con un contenido de nitrógeno de 18,85 %.

Receta 4

10. Se mezclan con 5 g de diisocianato de toluileno 60 cc del producto de reacción producido según la Receta 2, a), y se calienta la mezcla a 150° C, en agitación. Durante la condensación el producto de la reacción espumajea y se vuelve duro. Se obtienen 19,5 g de un producto amarillento, con un contenido de nitrógeno de 11,8 g.

Receta 5

15. Se calientan a 150° C, en agitación, 17,2 g de polietilenimina (solución acuosa al 50 %), de peso molecular medio 30.000 a 40.000, 11,6 g de ácido maleico y 9,22 g de cloruro de tricianógeno, lo que hace que se excluya el agua y la masa se vuelva sólida. Después de 5 minutos más de condensación, se obtienen 25,6 g de un producto amarillento, con un contenido de nitrógeno de 15,8 %.

Receta 6

25. Se mezclan con 7,72 g de tris-acriloilhexahidro-s-triacina 60 cc del producto de reacción

5. obtenido según la Receta 2, a), y se ajusta la mezcla a pH 5,5 con ácido clorhídrico al 37 %. Se la calienta luego a 150° C, lo que hace que el agua se evapore y la masa se vuelva sólida. Se obtienen 21,9 g de un producto con un contenido de nitrógeno de 11,4 %.

Receta 7

10. Se mezclan con 7,72 g de tris-acriloihexahidro-s-triacina y 45 cc de solución 1 N de hidróxido sódico 60 cc del producto de reacción obtenido según la Receta 2, a). La suspensión blanca, con pH de 9,1, se calienta luego en agitación a 150° C y se mantiene durante 10 minutos a esta temperatura, lo que hace que el agua se evapore y la masa se vuelva dura. Se obtienen 22,5 g de un producto de condensación amarillento, con un contenido de nitrógeno de 12,3 %.

Receta 8

20. Se mezclan con 6 g de éter triglicídico de glicerina 60 cc del producto de reacción producido según la Receta 2, a), y se ajusta a 9 con solución de hidróxido sódico el pH de la mezcla. Se calienta luego ésta a 130° C, lo que hace que el agua se evapore y la masa se vuelva dura. Después de 10 minutos más de reacción, se obtienen 21,2 g de un producto pardusco, con un contenido de nitrógeno de 10,25 %.

25.

Receta 9

Se mezclan 17,2 g de polietilenimina (solución acuosa al 50 %), de peso molecular medio 5.000 a

5. 10.000, 11,6 g de ácido monocloroacético, sal sódica, 9,22 g de cloruro de triclanógeno y 10 cc de solución al 30 % de hidróxido sódico y se calienta la mezcla a 150° C. Se inicia una reacción fuertemente espumante y al cabo de 35 minutos de condensación la masa se vuelve dura y quebradiza. Se obtienen 31,2 g de un producto de condensación amarillento, con un contenido de nitrógeno de 12,6 %.

Receta 10

10. Se ajusta a pH 9,8 con una solución de hidróxido sódico una mezcla de 17,2 g de polietilén-
imina (solución acuosa al 50 %), de peso molecular
medio 30.000 a 40.000; 11,2 g de ácido β -cloropropi-
nico y 9,22 g de cloruro de triclanógeno y se la ca-
15. lienta hasta 150° C, lo que hace que el agua se evapore
y la masa se vuelva dura. Después de 5 minutos más de
condensación, se obtienen 30,1 g de un producto amari-
llento, con un contenido de nitrógeno de 14,25 %.

Receta 11

20. Con agitación, se calienta hasta 150° C una
mezcla de 31,4 g de un producto de reacción de acrilato
de etilo y dietilentriamina, 11,7 g de ácido monocloro-
acético, sal sódica, 9,22 g de cloruro de triclanógeno
y 11 cc de solución al 30 % de hidróxido sódico y se
25. condensa durante 22 minutos. Se obtienen 51 g de un
producto amarillento, con un contenido de nitrógeno de
18,25 %.

Receta 12

5. Se mezcla con 11,7 g de ácido monocloroacético, sal sódica, en 15 g de agua un producto de reacción de 8,6 g de polietilenimina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y 9,2 g de cloruro de triclanógeno y se ajusta el pH a 8,5-9 con una solución de hidróxido sódico. Luego se calienta a 120° C la mezcla alcalina durante 15 minutos. Se obtienen 29,9 g de un producto amarillento, insoluble en agua, que tiene un
10. contenido de nitrógeno de 12,2 %.

Receta 13

15. Se ajusta a pH 8,7 con solución al 30 % de hidróxido sódico una mezcla de 16,75 g de un producto de reacción de cantidades equimolares de ácido adípico y tetraetilenpentamina, 8,75 g de ácido monocloroacético, sal sódica, y 6,9 g de cloruro de triclanógeno y con agitación se la calienta a 150° C, lo que hace que el agua se evapore y la masa se vuelva dura. Se obtienen 34,1 g de un producto pardusco que tiene
20. un contenido de nitrógeno de 15,1 %.

Receta 14

25. Se mezclan 19,0 g de tetraetilenpentamina (solución acuosa al 50 %), 11,7 g de ácido monocloroacético, sal sódica, y 9,22 g de cloruro de triclanógeno y se calienta la mezcla hasta 150° C, condensándola a esta temperatura durante 8 minutos. Se obtienen

28 g de un producto insoluble en agua, que tiene un contenido de nitrógeno de 14,5 %.

Receta 15

5. Con una solución de hidróxido sódico se ajusta a pH 9,8 una mezcla de 17,2 g de polietilenoamina (solución acuosa al 50 %) de peso molecular medio 30.000 a 40.000, 11,2 g de ácido α -cloropropiónico y 9,22 g de cloruro de tricloroetano y se la calienta a 150° C, lo que hace que el agua se evapore y la masa se vuelva dura. Se obtienen 29,7 g de un producto amarillento que tiene un contenido de nitrógeno de 13,3 %.

Receta 16

15. En 235 cc de la solución de producto de condensación obtenida según la Receta 1, a), se ins-tilan, con agitación, a la temperatura del ambiente y en un período de 10 minutos, 23,05 g de cloruro de tricloroetano disueltos en 140 cc de acetona. Se sigue agitando por 4 horas la suspensión blanca, con pH 1. 20. se separa por filtración el producto, se le lava con 500 cc de agua y se le seca a 40° C. Se obtienen 47,5 g de un material de adsorción que presenta un contenido de nitrógeno de 18,4 %.

Ejemplo 1

25. En un reactor de agitación se deposita 1 litro de una solución metálica, que ha sido ajustada

a pH 3 y que contiene 50 mg de metal en forma disuelta. Se trata la solución cada vez con 0,5 g del material de adsorción producido según la Receta 1, b), y después de un período de adsorción de 2 minutos, de 60 minutos y de 24 horas se toma una muestra, que es filtrada y de la que se averigua la concentración correspondiente, indicada en la Tabla 1, de iones metálicos en los filtrados.

Tabla 1

10.

Iones metálicos	Temperatura (°C)	Concentración metálica residual en mg/l después de		
		2 minutos	60 minutos	24 horas
Mercurio	25	6,75	2,5	2,5
Cobre	25	30,5	13	13
Mercurio	80	-	2,1	0,01

15.

20.

Ejemplo 2

25.

En un reactor de agitación se deposita 1 litro de una solución de mercurio que ha sido ajustada a pH 6 y que contiene 100 mg de mercurio en forma de iones. Se trata la solución cada vez con 0,2 g de los materiales de adsorción producidos según las Recetas 2 a 15 y en cada ensayo, después de un período de adsorción de 10 minutos, de 60 minutos y de 24 horas, se

toma una muestra, que es filtrada en un filtro de vidrio y de la que se averigua la concentración correspondiente de metal en los filtrados, indicada en la Tabla 2.

5.

Tabla 2

	Adsorbente producido según la Receta	Concentración residual de iones metálicos en mg/litro después de		
		10 minutos	60 minutos	24 horas
10.	2	82	72	69
	3	79	63	54
	4	82	64	54
	5	67	60	64
	6	81	65	50
	7	84	69	42
15.	8	85	68	63
	9	95	68	42
	10	83	58	45
	11	97	95	90
	12	80	66	59
	13	97	94	88
20.	14	76	65	58
	15	90	63	48

Ejemplo 3

25. En un reactor de agitación se deposita 1 litro de una solución metálica que está ajustada a pH 6 y que contiene 100 mg de metal en forma disuelta. Se

trata el líquido cada vez con 0,2 g de los materiales de adsorción producidos según las Recetas 3 a 7 y 10 y en cada ensayo, después de un período de adsorción de 10 minutos, de 60 minutos y de 24 horas, se toma una muestra, que es filtrada en un filtro de vidrio y de la que se averigua la concentración correspondiente de iones metálicos en los filtrados, indicada en la Tabla 3.

Tabla 3

10.

15.

20.

25.

Adsorbente producido según la Receta	Iones metálicos	Concentración residual de iones metálicos, en mg/litro, después de		
		10 minutos	60 minutos	24 horas
3	Zn	98	87	75
3	Cd	95	90	90
3	Cu	95	91	90
4	Zn	95	86	75
4	Cd	92	89	89
4	Cu	93	90	89
5	Zn	98	92	80
5	Cd	95	95	95
5	Cu	95	92	92
6	Zn	95	87	83
6	Cd	95	94	92
6	Cu	96	90	88
7	Zn	88	85	78
7	Cd	95	94	90
7	Cu	94	90	88
10	Zn	95	90	82
10	Cd	95	95	95
10	Cu	95	90	90

Ejemplo 4

En una columna con un área de sección de 3,14 cm² y una altura de 3 cm se depositan 2 g de un material de adsorción producido según la Receta 16. Por la columna se hacen pasar, con una velocidad media de 200 volúmenes de lecho por hora, 6 litros de una solución de mercurio que está ajustada a pH 3 y que contiene en forma disuelta 100 mg de mercurio por litro. Se toma con regularidad una muestra de los eluatos y se averigua la cantidad de mercurio adsorbida en total, la cual se indica en la Tabla 4. El material de adsorción se regenera luego por medio de 50 cc de ácido nítrico 1 N y se averigua de los regenerados la concentración de mercurio. A continuación se lava a fondo con agua la columna de adsorción y se repite cuatro veces más el paso de la solución de mercurio tal como se ha descrito antes. En la Tabla 4 figuran las cantidades regeneradas y las no regeneradas.

Tabla 4

Iones de mercurio en mg	Ciclo				
	1	2	3	4	5
adsorbidos	597	518	486	492	523
regenerados	520	473	458	418	480
no regenerados	77	45	28	74	43

REIVINDICACIONES.

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

5. 1. Procedimiento para excluir de las soluciones acuosas los iones de metales pesados, caracterizado por tratarse las agua residuales con un adsorbente insoluble en agua que está constituido por el producto de reacción entre:
10. 1) un compuesto polinitrogenado básico, acilable,
- 2) un ácido carboxílico alifático o aralifático que contiene sustituyentes móviles o un enlace múltiple adicionable y
- 3) un compuesto reticulante, distinto del componente 2), que presenta a lo menos dos sustituyentes reactivos,
15. conduciéndose el tratamiento, a una temperatura entre 10° y 100°C, de preferencia entre 20° y 70°C, y a un pH entre 2, y 12, preferentemente entre 2 y 9 y especialmente de 3 a 7, por agitación de las aguas con el adsorbente, o bien manteniendo las aguas en corriente con el adsorbente en suspensión o bien pasándolas a través del adsorbente a modo de lecho filtrante.
20. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque el adsorbente para el citado tratamiento se ha producido por reacción con el componente 3) de un producto de la reacción de los componentes 1) y 2).
25. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que opcionalmente el adsorbente para realizar el tratamiento se ha producido por reacción con el componente 2) de un producto de reacción o una mezcla de los compo-

entes 1) y 3).

5. 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que el citado componente 1 que forma parte del adsorbente es un compuesto oligomérico o polimérico que presenta grupos amínicos primarios o secundarios.

10. 5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado en que más especialmente el citado componente 1) es una polialquilenimina de peso molecular medio 1.000 a 200.000, de preferencia constituido por una polietilenimina de peso molecular medio 10.000 a 100.000.

15. 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que también especialmente el citado componente 1) es una poliamidopoliamina hecha de un ácido policarboxílico de 2 a 10 átomos de carbono y una poli-
liamina, de preferencia una poliamidopoliamina hecha de un ácido graso polimérico y una poliamina.

20. 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que así mismo especialmente el citado componente 1) es una resina poliamídica que ha sido obtenida por reacción de epihalogenhidrina con una aminopoli-
amida hecha de polialquilenaminas y ácidos dicarboxílicos alifáticos de 2 a 10 átomos de carbono.

25. 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado en que el citado componente 2) que forma parte del adsorbente es ácido halogenacético, que eventualmente está substituído en posición α por alquilo inferior, alcoxilo inferior, hidroxialquilo inferior, alcoxilo inferior-alquilo inferior, alquiltio inferior-alquilo inferior carboxi-alquilo inferior, fenilo o bencilo, y de preferencia

es ácido cloroacético.

5. 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado en que el citado componente 3) que forma parte del adsorbente es un haluro de carbonamida cíclica.

10. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado en que especialmente el citado componente 3) es un compuesto di- o tri-acínico que contiene a lo menos dos sustituyentes móviles, preferentemente es un compuesto s-triacínico con dos, a lo menos, átomos de halógeno ligados a átomos de carbono, y en particular es cloruro de triclanógeno.

15. 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en su realización porque el adsorbente para el citado tratamiento de las aguas residuales ha sido producido preferentemente por reacción de un producto de condensación de una polietilenimina de peso molecular; medio 10.000 a 100.000 en calidad de componente 1), y un ácido haloacético, substituido eventualmente en posición α por alquilo inferior, por alcoxilo inferior, por hidroxialquilo inferior, por alcoxilo inferior-alquilo inferior, por alquiltio inferior-alquilo inferior, por carboxi-alquilo inferior, por fenilo o por bencilo, en calidad de componente 2), con un compuesto halogendiacínico o halogentriacínico que
20. contiene a lo menos dos sustituyentes móviles, en calidad
25. de componente 3).

12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado en que más específicamente el citado adsorbente ha sido producido por reacción con cloruro de triclanó-

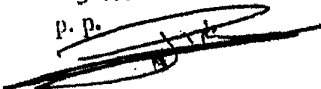
geno de un producto de condensación a base de una polietileni-
mina de peso molecular medio 30.000 a 40.000 y ácido cloroa-
cético.

5. 13. Procedimiento para excluir de las solucio-
nes acuosas los iones de metales pesados.

Según se describe y reivindica en la presente
memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y es-
critas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a

P.a.

JAIME ISERN
P. P.


Firmado: JESUS PICAZO