

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 716 203**

51 Int. Cl.:

**B01D 21/01** (2006.01)  
**C02F 1/44** (2006.01)  
**C02F 1/52** (2006.01)  
**C02F 1/56** (2006.01)  
**C08G 8/00** (2006.01)  
**C08G 8/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2010 PCT/JP2010/063303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2011 WO11018978**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2010 E 10808161 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2465593**

54 Título: **Método de tratamiento de agua y floculante de tratamiento de agua**

30 Prioridad:

**11.08.2009 JP 2009186348**  
**31.03.2010 JP 2010081078**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.06.2019**

73 Titular/es:

**KURITA WATER INDUSTRIES LTD. (50.0%)**  
**4-7, Nishishinjuku 3-chome, Shinjuku-ku**  
**Tokyo 100-8383, JP y**  
**GUN EI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**OOI, YASUHIRO;**  
**TADA, KEIJIROU;**  
**ABE, YUKIO;**  
**IIZUKA, TAKESHI y**  
**KITANO, SATORU**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**Observaciones:**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 716 203 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Método de tratamiento de agua y floculante de tratamiento de agua

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un tratamiento de agua según la reivindicación 1, a un uso según la reivindicación 10 y a un método para producir un floculante de tratamiento de agua según la reivindicación 17. La presente invención se refiere al uso y a la preparación de un floculante de tratamiento de agua que contiene una disolución alcalina de una resina fenólica, teniendo la resina fenólica un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C, que es mucho mayor que los puntos de fusión de resinas fenólicas de novolaca comunes en el intervalo de 50 °C a 100 °C, y que padecen menos contaminación secundaria con residuos de floculación, y a un método de tratamiento de agua para tratar agua que va a tratarse, a la que se ha añadido el floculante de tratamiento de agua, mediante tratamiento de separación por membrana, particularmente un método de tratamiento de agua eficaz para el tratamiento de agua utilizando tratamiento de separación por membrana por ósmosis inversa (OI).

**Antecedentes de la invención**

Una resina fenólica de novolaca denominada baquelita, así nombrada por el inventor de esta resina, se usó anteriormente como discos de plástico y luego como material de moldes resistente al fuego, resistente al calor o similar que se aprovecha de la alta resistencia al calor, propiedades aislantes y resistencia mecánica, y se ha usado recientemente como resina de materia prima de materiales electrónicos.

Una resina fenólica de novolaca se produce mediante una reacción de condensación por adición entre 1 mol de fenol y ligeramente menos de 1 mol de formaldehído en presencia de un catalizador ácido. Según el principio de la reacción, una resina fenólica de novolaca tiene una estructura bidimensional unida por medio de un enlace metileno producido por una reacción de condensación por adición de formaldehído con un anillo de fenol. Las cadenas de la resina fenólica de novolaca tienen por tanto un alto grado de libertad. Como resultado, la resina fenólica de novolaca tiene un punto de calor de fusión relativamente bajo generalmente en el intervalo de 50 °C a 100 °C y 120 °C como máximo. Por tanto, resulta fácil calentar y ablandar la resina fenólica de novolaca en un proceso de formación.

Una resina fenólica de novolaca, que no tiene grupo metilol reactivo, se mezcla con un agente de curado, tal como hexametilentetramina, y materiales auxiliares apropiados para la aplicación prevista, se ablanda mediante calentamiento hasta al menos el punto de fusión de la resina, y se somete a una reacción de formación y de curado por calor predeterminada para producir un producto de resina. La resina tras la reacción de curado tiene alta resistencia al calor (resistencia a la deformación y descomposición térmica durante el calentamiento), lo que apoya diversas aplicaciones de la resina baquelita.

Con respecto a un agente de tratamiento de agua, una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca está disponible comercialmente como agente para la separación y recuperación de pintura presente en el agua circulante para eliminar por lavado residuos de pintura en una cabina de pulverización de automóviles (Kurita Water Industries Ltd., nombre comercial "Kuristuck B310").

Sin embargo, este agente es un agente de tratamiento de un tipo tal que puede aplicarse al agua circulante de una de una cabina de pulverización. El agente no puede usarse como floculante de tratamiento de agua que pueda proporcionar una claridad tal que permite su descarga a las aguas públicas, y no pudo encontrarse un ejemplo real del uso de este agente como floculante de tratamiento de agua.

Esto se debe a que el uso de una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca en el tratamiento por floculación de aguas residuales da como resultado una gran cantidad de componentes que no se floculan y permanecen disueltos en el agua. Los componentes que permanecen en el agua tratada aumentan el carbono orgánico total (COT) del agua tratada en comparación con el agua antes del tratamiento, por ejemplo, tal como se muestra en el ejemplo comparativo 2 de la tabla 1 del documento de patente 1. Esto va acompañado por un aumento de  $COD_{Mn}$ .

Los componentes que no se floculan y permanecen en el agua tratada tienen un peso molecular de 1000 o menos y particularmente contienen un fenol dinuclear que tiene un peso molecular de un poco más de 200 en el que dos esqueletos de fenol están unidos por medio de un enlace metileno.

En una resina termoendurecible, que es una aplicación prevista originalmente de una resina fenólica de novolaca, y su proceso de curado, los componentes reaccionan como componentes de una resina de curado y no provocan ningún problema particular.

Mientras estudiaban una técnica para eliminar contaminantes de membrana introducidos a partir de agua bruta en el tratamiento de separación por membrana con una membrana de ósmosis inversa (OI) o similar, los presentes inventores encontraron que la disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca descrita anteriormente es eficaz

en la floculación y eliminación de contaminantes de membrana y mejora el MFF, que es una medida del nivel de contaminación de membrana de agua tratada.

5 De manera similar a FI definido en la norma JIS K 3802 y SDI definido en la norma ASTM D4189, se ha propuesto MFF como una medida de la claridad del agua de alimentación a las membranas de OI y se mide habitualmente con una membrana de microfiltración que tiene un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Más específicamente, se filtran 50 ml de agua filtrada a través de una membrana de nitrocelulosa de Millipore que tiene un tamaño de poro de 0,45  $\mu\text{m}$  y 47 $\phi$  a una presión reducida de 66 kPa (500 mmHg), y se mide el tiempo de filtración T1. Se filtran a vacío otros 500 ml de la misma manera, y se mide el tiempo de filtración T2. Se calcula MFF como la razón de T2/T1. El agua pura libre de contaminantes tiene T1 = T2 y MFF de 1,00. El MFF requerido para el suministro de membranas de OI es menor de 1,10. Se dice que el MFF satisfactorio es menor de 1,05.

15 Sin embargo, con el fin de lograr un MFF favorable de menos de 1,1, la cantidad de disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca que va a añadirse debe aumentarse, y el porcentaje de residuos de floculación es alto. Esto aumenta notablemente los componentes de resina residuales en el agua tratada. En una prueba de membrana plana real usando una membrana de OI, los componentes de resina residuales se convirtieron en contaminantes de membrana adicionales que disminuyen el flujo de permeación. Por tanto, la disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca es inapropiada para impedir una disminución en el flujo de permeación.

20 Como método para eliminar un componente que no se flocula, los documentos de patente 2 y 3 proponen un método para neutralizar una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca con un ácido, realizando separación sólido-líquido de un precipitado e impurezas que permanecen en el agua, y redisolviendo el precipitado en una disolución alcalina para su purificación.

25 Sin embargo, cuando se aplica el método descrito en los documentos de patente 2 ó 3 con una disolución alcalina que contiene aproximadamente el 30 % de resina fenólica de novolaca, el precipitado acapara la capacidad total. Por tanto, incluso la centrifugación produce una cantidad muy pequeña de líquido separado. Además, la mayoría de los componentes de bajo peso molecular que no se floculan se transfieren al precipitado mediante adsorción y están asociados a agua. Por tanto, la cantidad de componentes eliminados es muy pequeña.

30 Con el fin de lograr un MFF de menos de 1,1 con una pequeña cantidad de disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca, disminuir los residuos de floculación y producir un producto purificado que pueda garantizar un flujo de permeación estable en una prueba de membrana plana usando una membrana de OI, la concentración de resina fenólica de novolaca debe ser menor del 0,5 % (disolución diluida 200 veces o más).

35 Por tanto, partiendo de una disolución diluida 200 veces o más de una resina fenólica de novolaca, la comercialización de un método de purificación de este tipo requiere instalaciones de gran capacidad para la separación, la deshidratación y el secado de un producto purificado. Al mismo tiempo, se produce un fluido de desecho que tiene un alto COD<sub>Mn</sub> de 1000 mg/l o más y debe tratarse. Además, el precipitado tiende a convertirse en una masa similar al caucho y se pega a cualquier parte de las instalaciones. Por tanto, la comercialización de un método de purificación de este tipo es económica y técnicamente difícil.

#### Lista de documentos

45 Documentos de patente

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa 3-146191

50 Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa 6-285476

Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa 6-287262

#### Objeto y sumario de la invención

55 Objeto de la invención

Tal como se describió anteriormente, una resina fenólica de novolaca contiene componentes de bajo peso molecular que no participan en la floculación y permanecen en el agua tratada. Por tanto, no puede usarse una disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca en el tratamiento por floculación de agua y aguas residuales, en particular, como proceso anterior del tratamiento de separación por membrana de OI en el que el residuo de la disolución alcalina se convierte en otro contaminante de membrana.

65 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un floculante de tratamiento de agua a bajo coste y con alto rendimiento que padece menos contaminación secundaria con residuos de floculación y contiene una disolución alcalina de una resina fenólica.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método de tratamiento de agua que implica el uso de un floculante de tratamiento de agua de este tipo y un método para fabricar el floculante de tratamiento de agua.

### Sumario de la invención

5 Los presentes inventores intentaron una reacción de segundo orden de tipo resol en la que se añade un aldehído a una resina fenólica de novolaca disuelta en una disolución alcalina para realizar una reacción de condensación por adición. Esto puede proporcionar una disolución alcalina de una resina fenólica a bajo coste y con alto rendimiento. La disolución alcalina de una resina fenólica puede reducir la cantidad de componentes de bajo peso molecular, incluyendo un fenol dinuclear, que permanece en una resina tras el tratamiento por floculación, puede aumentar la cantidad de componentes de alto peso molecular que pueden contribuir a efectos de floculación mejorados, no provoca problemas con un producto, tal como la solidificación de un componente de resina, y tiene un gran efecto de mejora del indicador de contaminación de membrana MFF.

15 En consecuencia, la proporción de formaldehído para una reacción de segundo orden de tipo resol, la temperatura de reacción, el tiempo de reacción y otros factores se estudian para producir una disolución alcalina de una resina de reacción de segundo orden que tiene un alto punto de fusión no convencional en el intervalo de 130 °C a 220 °C, preferiblemente de 150 °C a 200 °C, y se encontró que la disolución alcalina puede lograr los objetos.

20 La presente invención se ha logrado basándose en tales hallazgos y se resume tal como sigue.

Un primer aspecto proporciona un método de tratamiento de agua que implica un procedimiento de tratamiento por floculación de adición de un floculante a agua que va a tratarse; y un procedimiento de tratamiento de separación por membrana de tratamiento de agua tratada por floculación del procedimiento de tratamiento por floculación mediante separación por membrana, en el que el floculante contiene una disolución alcalina de una resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C.

Un segundo aspecto proporciona un método de tratamiento de agua que implica un procedimiento de tratamiento por floculación de adición de un floculante a agua que va a tratarse; y un procedimiento de tratamiento de separación por membrana de tratamiento de agua tratada por floculación del procedimiento de tratamiento por floculación mediante separación por membrana, en el que el floculante contiene una disolución alcalina de una resina fenólica producida mediante una reacción de segundo orden de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino en el que se añade un aldehído a una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca, produciéndose la resina fenólica de novolaca mediante una reacción entre un fenol y un aldehído en presencia de un catalizador de ácido.

Un tercer aspecto proporciona el método de tratamiento de agua según uno cualquiera de los aspectos primero a segundo, en el que el procedimiento de tratamiento de separación por membrana es un procedimiento de tratamiento de separación por membrana de ósmosis inversa.

Un cuarto aspecto proporciona el método de tratamiento de agua según uno cualquiera de los aspectos segundo a tercero, en el que la resina fenólica de novolaca producida mediante la reacción entre el fenol y el aldehído en presencia del catalizador de ácido contiene el 3 % en peso o más de un fenol dinuclear y tiene un peso molecular promedio en peso de 2000 o más, y la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene menos del 3 % en peso de un fenol dinuclear.

Un quinto aspecto proporciona el método de tratamiento de agua según el cuarto aspecto, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 624 o menos.

Un sexto aspecto proporciona el método de tratamiento de agua según el aspecto cuarto o quinto, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de más de 624 y 1200 o menos.

Un séptimo aspecto proporciona el método de tratamiento de agua según uno cualquiera del primer aspecto y los aspectos segundo a sexto, en el que la resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C tiene un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno en el intervalo de 5000 a 50 000.

Un octavo aspecto proporciona el método de tratamiento de agua según el séptimo aspecto, en el que la resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C contiene el 15 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 1000 o menos.

Un noveno aspecto proporciona el método de tratamiento de agua según uno cualquiera de los aspectos primero a octavo, en el que el procedimiento de tratamiento por floculación implica la adición del floculante a agua que va a tratarse y la adición posterior de un floculante inorgánico.

El décimo aspecto proporciona un uso de una disolución alcalina de una resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C, como floculante de tratamiento de agua.

El decimoprimer aspecto proporciona el uso según el décimo aspecto en el que la resina fenólica se produce mediante una reacción de segundo orden de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino en el que se añade un aldehído a una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca, produciéndose la resina fenólica de novolaca mediante una reacción entre un fenol y un aldehído en presencia de un catalizador de ácido, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C.

Un decimosegundo aspecto proporciona el floculante de tratamiento de agua según el decimoprimer aspecto, en el que la resina fenólica de novolaca producida mediante la reacción entre el fenol y el aldehído en presencia del catalizador de ácido contiene el 3 % en peso o más de un fenol dinuclear y tiene un peso molecular promedio en peso de 2000 o más, y la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene menos del 3 % en peso del fenol dinuclear.

Un decimoterter aspecto proporciona el floculante de tratamiento de agua según el decimosegundo aspecto, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 624 o menos.

Un decimocuarto aspecto proporciona el floculante de tratamiento de agua según el decimosegundo o decimoterter aspecto, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de más de 624 y 1200 o menos.

Un decimoquinto aspecto proporciona el floculante de tratamiento de agua según uno cualquiera del décimo aspecto y los aspectos decimoprimer a decimocuarto, en el que la resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 5000 a 50 000.

Un decimosexto aspecto proporciona el floculante de tratamiento de agua según el decimoquinto aspecto, en el que la resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C contiene el 15 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 1000 o menos.

Un decimoséptimo aspecto proporciona un método para producir un floculante de tratamiento de agua que implica hacer reaccionar un fenol con un aldehído en presencia de un catalizador de ácido para producir una resina fenólica de novolaca; y añadir un aldehído a una disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca para realizar una reacción de segundo orden de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino, en el que la resina fenólica obtenida mediante esta reacción tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C.

Un decimoctavo aspecto proporciona el método para producir un floculante de tratamiento de agua según el decimoséptimo aspecto, en el que el fenol se hace reaccionar con el aldehído en presencia del catalizador de ácido para producir una resina fenólica de novolaca que tiene un contenido en fenol dinuclear del 3 % en peso o más y un peso molecular promedio en peso de 2000 o más, y la reacción de segundo orden de tipo resol se realiza para producir una resina fenólica que tiene un contenido en fenol dinuclear de menos del 3 % en peso.

Un decimonoveno aspecto proporciona el método para producir un floculante de tratamiento de agua según el decimoctavo aspecto, en el que la reacción de segundo orden de tipo resol se realiza para producir una resina fenólica que contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 624 o menos.

Un vigésimo aspecto proporciona el método para producir un floculante de tratamiento de agua según el decimoctavo o decimonoveno aspecto, en el que la reacción de segundo orden de tipo resol se realiza para producir una resina fenólica que contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de más de 624 y 1200 o menos.

### **Efectos ventajosos de la invención**

Un floculante de tratamiento de agua según la presente invención que contiene una disolución alcalina de una resina fenólica que tiene un alto punto de fusión no convencional en el intervalo de 130 °C a 220 °C o una disolución alcalina de una resina fenólica producida mediante una reacción de segundo orden de tipo resol de una resina fenólica de novolaca puede flocular y eliminar eficazmente contaminantes que no pueden tratarse sólo con un floculante inorgánico generalmente usado en el tratamiento por floculación de agua, tal como un tensioactivo no iónico o un polisacárido neutro no cargado. El floculante de tratamiento de agua también puede reducir la contaminación de agua tratada con componentes contaminantes.

En particular, un floculante de tratamiento de agua según la presente invención es eficaz para el tratamiento por

floculación como procedimiento de pretratamiento antes de un procedimiento de tratamiento de separación por membrana, tal como tratamiento de separación por membrana de OI, mejora el indicador de contaminación de membrana MFF del agua que va a someterse al tratamiento de separación por membrana e impide una disminución en el flujo de permeación de una membrana, tal como una membrana de OI, permitiendo un tratamiento de separación por membrana estable y eficaz durante un largo periodo de tiempo.

Por tanto, un método de tratamiento de agua según la presente invención que implica tratamiento de separación por membrana de agua tratada por floculación tratada con un floculante de tratamiento de agua de este tipo según la presente invención permite un tratamiento estable y eficaz de manera continua durante un largo periodo de tiempo.

Además, un método para producir un floculante de tratamiento de agua según la presente invención tal como se define en la reivindicación 17, en el que se añade un aldehído a una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca para realizar una reacción de segundo orden de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino, puede aumentar los pesos moleculares de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 1000 o menos, incluyendo un fenol dinuclear, disminuir el porcentaje de los componentes de bajo peso molecular, que son problemáticos cuando se usan como floculante de tratamiento de agua, convertir los componentes de bajo peso molecular en componentes eficaces para el tratamiento por floculación y aumentar el peso molecular y el punto de fusión de la resina fenólica. Por tanto, el método para producir un floculante de tratamiento de agua puede producir eficazmente un floculante de tratamiento de agua de este tipo según la presente invención.

Este método no produce líquido de desecho, tal como un disolvente orgánico, y puede lograr un rendimiento del 100 %. Por tanto, puede producirse un floculante de tratamiento de agua de resina fenólica que contiene una cantidad notablemente disminuida de componentes de bajo peso molecular y que tiene un alto punto de fusión y un alto peso molecular a bajo coste y con alto rendimiento.

#### Breve descripción del dibujo

La figura 1 es una vista esquemática de un aparato de prueba de membrana plana usado en los ejemplos.

#### Descripción de realizaciones

A continuación se describirán realizaciones de la presente invención en detalle, en las que el floculante no es parte de la invención.

En la presente invención, el peso molecular o el peso molecular promedio en peso se mide mediante un método de cromatografía de permeación en gel (CPG) y se calcula usando una curva de calibración preparada con poliestirenos convencionales.

[Floculante de tratamiento de agua]

En primer lugar, se describe un floculante de tratamiento de agua según la presente invención con referencia a un método para fabricar el floculante de tratamiento de agua.

Un floculante de tratamiento de agua usado según la presente invención contiene una disolución alcalina de una resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C.

Un floculante de tratamiento de agua de este tipo según la presente invención puede producirse mediante el método para producir un floculante de tratamiento de agua según la presente invención que implica hacer reaccionar un fenol con un aldehído en presencia de un catalizador de ácido para producir una resina fenólica de novolaca, y añadir un aldehído a una disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca para realizar una reacción de segundo orden de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino.

Más específicamente, se añaden de 0,2 a 0,4 mol de un formaldehído por mol de anillo de fenol a una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca y se permite que reaccionen a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 100 °C durante de 1 a 12 horas. El formaldehído se enlaza a un anillo de fenol de componentes de bajo peso molecular, incluyendo un fenol dinuclear, para formar un grupo metilol reactivo. El grupo metilol reacciona con un producto de condensación fenólica existente para convertir los componentes de bajo peso molecular en componentes activos de alto peso molecular para la floculación.

Simultáneamente, la adición del formaldehído, la formación de un grupo metilol y la reacción de adición con otro componente de polímero condensado también se producen en un anillo de fenol de un componente de polímero condensado existente. Esto aumenta el peso molecular promedio de toda la resina varias veces desde entre 2000 y 6000 hasta entre 5000 y 30 000.

Esta reacción convierte el anillo de fenol de una estructura bidimensional (lineal) que tiene dos uniones a una estructura tridimensional que tiene tres uniones, reduciendo de ese modo el grado de libertad de las cadenas de

polímero y aumentando el punto de fusión de la resina fenólica.

Un pequeño aumento del punto de fusión da como resultado una disminución insuficiente de la cantidad de componentes de bajo peso molecular. Por otro lado, un aumento excesivo del punto de fusión o incluso una medición de ausencia de punto de fusión (a 230 °C o más, el comienzo de la descomposición hace que la presencia de un punto de fusión no esté clara) da como resultado un peso molecular de la resina fenólica del orden de un millón o más y, en un caso extremo, un estado en el que toda la masa está unida a una molécula, y la resina no puede disolverse y precipita y se solidifica. Incluso si la resina es todavía líquida, la resina tiene una viscosidad aumentada y comienza a solidificarse tras varios días o varias decenas de días y no puede usarse de manera práctica como agente de tratamiento de agua.

Por tanto, una resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C, preferiblemente de 150 °C a 200 °C, tal como se determina mediante un método descrito a continuación puede aplicarse como floculante de tratamiento de agua.

En un método para producir un floculante de tratamiento de agua según la presente invención, la resina fenólica de novolaca que sirve como materia prima en la reacción de segundo orden de tipo resol se produce según un procedimiento de rutina mediante una reacción de policondensación entre un fenol y un aldehído en un reactor en presencia de un catalizador ácido y la posterior deshidratación y eliminación del fenol sin reaccionar a presión normal y a presión reducida.

Los ejemplos del fenol para su uso en la producción de la resina fenólica de novolaca incluyen, pero no se limitan a, fenol, alquilfenol tal como o-, m- y p-cresoles, o-, m- y p-etilfenoles, e isómeros de xilenol, fenol de anillo poliaromático tal como  $\alpha$ - y  $\beta$ -naftoles, fenol polivalente tal como bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, pirogalol, resorcina y catecol, e hidroquinona. Estos fenoles pueden usarse solos o en combinación.

Entre estos, son preferibles desde el punto de vista práctico fenol, cresoles, xilenoles y catecol.

Los ejemplos del aldehído incluyen, pero no se limitan a, formaldehído, paraformaldehído, acetaldehído, propilaldehído, benzaldehído, salicilaldehído y glicoxal. Los aldehídos pueden usarse solos o en combinación.

Entre estos, las sustancias prácticas incluyen formaldehído y paraformaldehído.

Los ejemplos del catalizador de ácido para su uso en la producción de la resina fenólica de novolaca incluyen, pero no se limitan a, ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, ácidos orgánicos, tales como ácido oxálico, ácido acético, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido benzoico y ácido p-toluenosulfónico, y sales de ácidos orgánicos, tales como acetato de zinc y borato de zinc. Estos catalizadores de ácido pueden usarse solos o en combinación.

La resina fenólica de novolaca que sirve como materia prima en la reacción de segundo orden de tipo resol puede tener cualquier punto de fusión. Una resina fenólica de novolaca que tiene un alto punto de fusión de 65 °C o más es ventajosa porque contiene una cantidad disminuida de componentes de bajo peso molecular, que son dianas para la reacción de segundo orden de tipo resol, y tiene un intervalo de condiciones más amplio para la reacción de segundo orden de tipo resol que puede proporcionar un punto de fusión diana de la resina tras la reacción de segundo orden en el intervalo de 130 °C a 220 °C.

Una resina fenólica de novolaca que tiene una composición fija y un punto de fusión superior da como resultado un peso molecular superior de la resina fenólica de novolaca de materia prima, un peso molecular superior de la resina tras la reacción de segundo orden de tipo resol y un efecto de floculación mejorado como floculante.

Aunque la resina fenólica de novolaca de materia prima no tiene un límite superior particular del punto de fusión, las resinas fenólicas de novolaca se usan generalmente fundiéndolas y ablandándolas mediante calentamiento, formándolas y curándolas con calor, y por tanto las resinas fenólicas de novolaca que tienen un punto de fusión de 120 °C o más casi nunca se producen industrialmente.

Cuando el punto de fusión es mayor de 120 °C, la temperatura de ablandamiento y de flujo es de aproximadamente 150 °C o más, y la temperatura local de la resina fenólica de novolaca en un reactor es mucho mayor de 200 °C. Por tanto, la resina puede descomponerse o quemarse y pegarse sobre el reactor y no puede tener una calidad estable. Además, debido a una viscosidad del fundido excesivamente alta, es industrialmente difícil retirar la resina.

La resina fenólica de novolaca que sirve como materia prima en la reacción de segundo orden de tipo resol puede tener cualquier peso molecular. Se prefiere una resina que tiene un peso molecular superior no sólo porque la resina no está implicada en la floculación de un fenol dinuclear y un componente que tiene un peso molecular de aproximadamente 624 o menos tras la finalización de la reacción de segundo orden, sino también porque esto da como resultado una cantidad disminuida de componentes de bajo peso molecular que permanecen en el agua tratada por floculación y contaminan el agua tratada. Por tanto, la resina fenólica de novolaca que va a usarse tiene

preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 1000 o más, de manera particularmente preferible 2000 o más.

5 Aunque la resina fenólica de novolaca no tiene un límite superior particular del peso molecular, el límite superior del peso molecular promedio en peso es de aproximadamente 6000 por las restricciones de aplicación y producción.

10 Una resina fenólica de novolaca de este tipo que tiene incluso un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 2000 o más contiene el 3 % en peso o más de un fenol dinuclear que tiene un peso molecular de aproximadamente 200 y un total del 15 % en peso o más de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 624 o menos que no están implicados en la floculación y es probable que permanezcan en el agua tratada por floculación. Por ejemplo, una resina fenólica de novolaca producida usando fenol y formaldehído como materias primas generalmente contiene de aproximadamente el 3 % al 20 % en peso de un fenol dinuclear que tiene un peso molecular de aproximadamente 200, un total de aproximadamente el 15 % al 40 % en peso de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 624 o menos que no están implicados en la floculación y es probable que permanezcan en el agua tratada por floculación, y un total de aproximadamente el 25 % al 50 % en peso de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 1000 o menos que no tienen un efecto de floculación.

20 En la presente invención, se prepara en primer lugar una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca de este tipo.

25 Los ejemplos de un disolvente en el que se disuelve la resina fenólica de novolaca incluyen disoluciones acuosas que contienen uno o dos o más hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio e hidróxido de bario. Este disolvente también sirve como catalizador alcalino en la posterior reacción de segundo orden de tipo resol.

30 La disolución alcalina que también sirve como catalizador alcalino en la reacción de segundo orden de tipo resol puede ser también un disolvente básico en el que se disuelve una base orgánica, tal como trietilamina, trimetilamina, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) o 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), en un alcohol, tal como metanol, etanol, propanol, butanol o etilenglicol, una cetona, tal como acetona, metilacetona, metilacetona o metilisobutilcetona, un cellosolve o un éster de cellosolve, tal como metilcellosolve, etilcellosolve o butilcellosolve, un carbitol o un éster de carbitol, tal como metilcarbitol, etilcarbitol o acetato de etilcarbitol, monometil éter de propilenglicol, o un éster, tal como acetato de propilenglicol monometil éter, lactato de etilo o acetato de butilo.

35 La disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca puede tener cualquier pH. Sin embargo, un pH excesivamente bajo da como resultado una baja solubilidad de la resina fenólica de novolaca, y un pH excesivamente alto da como resultado un desecho de una sustancia alcalina añadida. Por tanto, el pH de la disolución alcalina está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 11 a 13.

40 La concentración de la resina fenólica de novolaca en la disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca no está particularmente limitada. Sin embargo, una concentración excesivamente alta da como resultado un aumento de la viscosidad en disolución, lo que hace difícil mantener la uniformidad de la reacción de segundo orden a la que se añade un aldehído y hace que la alimentación por bomba del producto final sea difícil. Una concentración excesivamente baja da como resultado una disminución de la eficacia de producción y un aumento de los costes de embalaje y transporte del producto final. Por tanto, la concentración de resina fenólica de novolaca está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente el 5 % al 50 % en peso, de manera particularmente preferible de aproximadamente el 10 % al 30 % en peso.

50 El aldehído que va a añadirse a la disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca para la reacción de segundo orden de tipo resol puede ser el aldehído descrito anteriormente que sirve como materia prima para la resina fenólica de novolaca solo o en combinación. Entre estos, el aldehído es de manera práctica, pero sin limitarse a, formaldehído o paraformaldehído.

55 La cantidad de aldehído que va a añadirse a la disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca no está particularmente limitada. Sin embargo, una cantidad excesivamente pequeña de aldehído que va a añadirse da como resultado una disminución insuficiente de la cantidad de componentes de bajo peso molecular, tales como un componente dinuclear, y un pequeño aumento del punto de fusión de la resina fenólica producida en la reacción de segundo orden de tipo resol (a continuación en el presente documento también denominada "resina fenólica de reacción de segundo orden"). Por otro lado, una cantidad excesivamente grande de aldehído que va a añadirse da como resultado que el punto de fusión de la resina fenólica de reacción de segundo orden esté próximo a una temperatura de descomposición no medible, reticulación potenciada, insolubilización y solidificación. La cantidad apropiada de aldehído que va a añadirse depende del porcentaje de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 1000 o menos, incluyendo un componente dinuclear, en la resina fenólica de novolaca de materia prima o el de fenol constituyente y está generalmente en el intervalo de 0,2 a 0,4 mol por mol de anillo de fenol en la resina fenólica de novolaca. En la práctica, sin embargo, preferiblemente, se realiza una prueba preliminar de antemano para examinar la relación entre la cantidad de aldehído que va a añadirse y el punto de

fusión de la resina fenólica de reacción de segundo orden, y basándose en los resultados se determina la cantidad de aldehído que va a añadirse para lograr el punto de fusión deseado de la resina fenólica de reacción de segundo orden.

5 La reacción de segundo orden de tipo resol puede realizarse mediante cualquier método. Por ejemplo, en un sistema de reacción dotado de un agitador, un aparato de soplado de vapor, un condensador de reflujo y un mecanismo de control de la temperatura, se calienta una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca que tiene un pH y contenido en resina predeterminados hasta una temperatura predeterminada, por ejemplo, en el intervalo de aproximadamente 40 °C a 70 °C mediante soplado de vapor, se añade un aldehído a la disolución alcalina y se realiza una reacción de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 100 °C durante de 1 a 12 horas mientras se mantiene la temperatura a esta temperatura.

15 Tras la finalización de la reacción, la disolución de reacción se enfría para producir una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden, que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C, preferiblemente de 150 °C a 200 °C, contiene una cantidad disminuida de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 1000 o menos, tales como un fenol dinuclear, y tiene un peso molecular promedio en peso aumentado.

20 El contenido en resina, el pH, la cantidad de aldehído que va a añadirse, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción en la reacción de segundo orden no están particularmente limitados y se determinan apropiadamente para producir una resina fenólica de reacción de segundo orden que tiene un punto de fusión deseado.

25 La resina fenólica de reacción de segundo orden así producida tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C, preferiblemente de 150 °C a 200 °C.

30 La resina fenólica de reacción de segundo orden tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 5000 o más, más preferiblemente 10 000 o más. Un peso molecular promedio en peso de más de 50 000 es probable que dé como resultado la producción de algunas moléculas que tienen un peso molecular de 1.000.000 o más, una alta viscosidad, reticulación adicional con el paso del tiempo y la producción de materia insoluble. Por tanto, la resina fenólica de reacción de segundo orden tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 50 000 o menos, particularmente 30 000 o menos.

35 Preferiblemente, la resina fenólica de reacción de segundo orden tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente dos a cinco veces el peso molecular promedio en peso antes de la reacción, es decir, el peso molecular promedio en peso de la resina fenólica de novolaca, que es una materia prima para la reacción de segundo orden de tipo resol.

40 Preferiblemente, la resina fenólica de reacción de segundo orden contiene menos del 3 % en peso, particularmente el 2 % en peso o menos, de un fenol dinuclear y el 10 % en peso o menos de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 624 o menos. Más preferiblemente, el porcentaje de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 624 o menos es del 5 % en peso o menos. Preferiblemente, el porcentaje de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de más de 624 y 1200 o menos es del 10 % en peso o menos, particularmente el 7 % en peso o menos.

45 En la resina fenólica de reacción de segundo orden, los componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de aproximadamente 1000 o menos, incluyendo un componente dinuclear, están generalmente disminuidos significativamente hasta el 15 % en peso o menos, preferiblemente el 10 % en peso o menos, en relación con la resina fenólica de novolaca, que es una materia prima para la reacción de segundo orden de tipo resol. El uso de la resina fenólica de reacción de segundo orden en el tratamiento por floculación de agua puede producir agua tratada por floculación que contiene una cantidad notablemente disminuida de sustancias no floculadas residuales, tiene un COT y COD<sub>Mn</sub> notablemente disminuidos, y se prefiere como agua de alimentación para el tratamiento de separación por membrana.

55 La disolución alcalina de la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol es un líquido que puede alimentarse mediante una bomba y puede usarse directamente como floculante de tratamiento de agua.

60 Lo siguiente es un método para preparar una muestra para la medición del punto de fusión, un método para medir el punto de fusión, un método para preparar una muestra para la medición del peso molecular u otras mediciones y un método para medir el peso molecular o similar para una resina fenólica de reacción de segundo orden o una resina fenólica de novolaca que sirve como materia prima para la reacción de segundo orden de tipo resol en la presente invención.

65 <Método para preparar una muestra para la medición del punto de fusión>

Una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden se diluye con agua sometida a

- intercambio iónico de manera que el contenido en resina es el 1 % en peso o menos. Se añade gota a gota ácido clorhídrico aproximadamente 1 N a la disolución alcalina para ajustar el pH de la disolución alcalina a menos de 5 al tiempo que la disolución alcalina se agita bien con un agitador o similar. La resina precipitada en esta operación se filtra a través de un papel de filtro n.º 5A, se lava dos veces con agua sometida a intercambio iónico, se transfiere sobre otro papel de filtro y se deshidrata bien.
- 5
- La resina bien deshidratada se seca a temperatura normal a vacío durante la noche o en un desecador durante varios días hasta que no se observa pérdida de peso.
- 10
- Para una resina fenólica de novolaca que es una materia prima para la reacción de segundo orden de tipo resol no sometida a la reacción de segundo orden, se prepara una muestra a partir de una disolución alcalina de la misma forma que se describió anteriormente.
- <Método para medir el punto de fusión>
- 15
- Para la medición, se usa un instrumento de calorimetría diferencial de barrido (DSC) fabricado por SII NanoTechnology Inc.
- 20
- Se calientan 2 mg de una muestra a 10 °C/min en un instrumento de medición de DSC. Se mide el flujo de calor (/mW) a medida que aumenta la temperatura (eje horizontal). La temperatura superior de un pico endotérmico se considera que es el punto de fusión.
- 25
- En la presente invención, los puntos de fusión de una resina fenólica de novolaca y una resina fenólica de reacción de segundo orden se miden según el método de preparación de muestras y el método para medir el punto de fusión descrito anteriormente.
- <Método para preparar una muestra para el peso molecular o similar>
- 30
- Con el fin de realizar una medición del peso molecular que incluye fraccionamiento, deben eliminarse un ion de metal alcalino y agua de una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden sin descargar componentes de bajo peso molecular, incluyendo un fenol dinuclear, en la resina.
- 35
- Por tanto, la disolución alcalina de la resina fenólica de reacción de segundo orden se diluye de manera que el contenido en resina es de aproximadamente el 0,1 % en peso (1000 mg/l), y se introduce en un dializador. Tras añadir a la disolución en el dializador una cantidad predeterminada de ácido clorhídrico para la neutralización requerida para la no disociación de un grupo hidroxilo fenólico disociado, se realiza la diálisis. El contenido completo, incluyendo los depósitos tras la diálisis, se concentra hasta sequedad en un matraz a vacío a una baja temperatura de aproximadamente 40 °C.
- 40
- El producto se seca a vacío a temperatura normal y se disuelve en tetrahidrofurano para producir una muestra para la medición del peso molecular que incluye fraccionamiento.
- 45
- Una resina fenólica de novolaca de materia prima antes de la reacción de segundo orden de tipo resol también se somete a la misma operación para normalizar los factores de error que pueden producirse en el pretratamiento, tal como variaciones en los valores medidos.
- <Método de medición del fraccionamiento del peso molecular y peso molecular>
- 50
- El peso molecular se mide mediante cromatografía de permeación en gel (a continuación en el presente documento denominada CPG).
- 55
- Se desarrolla una disolución en tetrahidrofurano de la resina fenólica de reacción de segundo orden y se eluye con una columna cromatográfica HLC8022 fabricada por TOSOH CORPORATION usando un disolvente de tetrahidrofurano a una velocidad de flujo de 0,8 ml/min a una temperatura de 40 °C. La resina se detecta con un detector RI-8020 y UV-8020 fabricado por TOSOH CORPORATION usando el índice de refracción y la absorción ultravioleta a una longitud de onda de absorción máxima de 254 nm.
- 60
- Los resultados se ajustan a una curva de calibración de patrones de poliestireno que tienen pesos moleculares definidos para someter a ensayo el fraccionamiento del peso molecular y el peso molecular y porcentaje de componentes de resina fraccionados.
- 65
- Los porcentajes de componentes de bajo peso molecular se calculan mediante la razón de área (%) basándose en la resina completa a partir una curva de distribución de peso molecular de CPG.
- El peso molecular promedio en peso de una resina fenólica y el peso molecular y porcentaje de componentes de bajo peso molecular en la presente invención se determinan usando el método de preparación de muestras y el

método de medición del fraccionamiento del peso molecular y peso molecular descritos anteriormente.

5 Un floculante de tratamiento de agua según la presente invención contiene preferiblemente una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C, preferiblemente de 150 °C a 200 °C, producida realizando una reacción de segundo orden de tipo resol de una resina fenólica de novolaca, tal como se describió anteriormente, y preferiblemente tiene una concentración de resina fenólica en el intervalo del 10 % al 25 % en peso y un pH en el intervalo de aproximadamente 11,0 a 13,0.

10 Este floculante de tratamiento de agua produce una cantidad disminuida de componentes de bajo peso molecular que quedan en el agua tratada independientemente de la floculación y es por tanto eficaz como floculante de tratamiento de agua para su uso en el tratamiento por floculación que sirve como procedimiento de pretratamiento antes del tratamiento por floculación, particularmente tratamiento de separación por membrana, más particularmente tratamiento de separación por membrana de OI, de agua y aguas residuales.

15 [Método de tratamiento de agua]

20 Un método de tratamiento de agua según la presente invención implica añadir un floculante a agua que va a tratarse para realizar tratamiento por floculación y tratar el agua tratada por floculación mediante separación por membrana y se caracteriza porque el floculante añadido al agua que va a tratarse es un floculante de tratamiento de agua según la presente invención descrito anteriormente.

25 Sustancias diana sobre las que un floculante de tratamiento de agua según la presente invención puede ejercer particularmente su efecto de floculación son tensioactivo no iónicos y polisacáridos neutros que no pueden tratarse con floculante inorgánicos comunes, ejemplificados por sales de aluminio, tales como poli(cloruro de aluminio) (PAC) y ferratos, tales como cloruro de hierro(III). Estos polisacáridos neutros no son aniónicos o son muy ligeramente aniónicos.

30 En el tratamiento de separación por membrana de OI, quedan polisacáridos neutros que no pueden eliminarse mediante pretratamiento por floculación con un floculante inorgánico común y contaminan la membrana de OI y reducen el flujo de permeación. Por tanto, un floculante de tratamiento de agua y un método de tratamiento de agua según la presente invención pueden usarse eficazmente en este campo particularmente.

35 Cuando se usa un floculante de tratamiento de agua según la presente invención en tal tratamiento por floculación, la cantidad de floculante de tratamiento de agua añadida al agua que va a tratarse se determina apropiadamente según la calidad del agua que va a tratarse o los efectos de tratamiento por floculación deseados. Aunque la cantidad de floculante de tratamiento de agua añadida al agua que va a tratarse depende de la presencia o ausencia de un floculante inorgánico usado en combinación, es sustancialmente la misma que la cantidad de tensioactivo no iónico o polisacárido neutro, que es una diana de floculación para un floculante de tratamiento de agua según la presente invención. Por ejemplo, cuando el floculante de tratamiento de agua se usa en un procedimiento de pretratamiento antes de un procedimiento de tratamiento de separación por membrana, tal como tratamiento de separación por membrana de OI, la cantidad de floculante de tratamiento de agua añadida está preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 5,0 mg/l, particularmente de 0,3 a 2,0 mg/l, basándose en la resina fenólica.

45 Cuando se usa un floculante de tratamiento de agua según la presente invención en el tratamiento por floculación que sirve como procedimiento de pretratamiento antes del tratamiento de separación por membrana, en particular, usando una membrana de OI, una membrana de ultrafiltración o una membrana de microfiltración, el floculante de tratamiento de agua según la presente invención se usa preferiblemente en combinación con un floculante inorgánico.

50 Los ejemplos del floculante inorgánico incluyen, pero no se limitan a, floculantes de aluminio, tales como poli(cloruro de aluminio) (PAC), sulfato de aluminio y cloruro de aluminio, y floculantes de hierro, tales como cloruro de hierro(III), sulfato de hierro(III) y poli(sulfato férrico), usados solos o en combinación.

55 La cantidad de floculante inorgánico que va a añadirse depende de la calidad del agua que va a tratarse o la calidad deseada del agua tratada. En el caso de que el agua que va a tratarse sea agua industrial y que el floculante inorgánico se use en un procedimiento de pretratamiento antes de un procedimiento de separación por membrana, la cantidad de floculante inorgánico está generalmente en el intervalo de aproximadamente 20 a 100 mg/l. En el caso de que el agua que va a tratarse sea agua de tratamiento primario de aguas residuales, tal como agua de tratamiento biológico y que el floculante inorgánico se use en un procedimiento de pretratamiento antes de un procedimiento de separación por membrana, la cantidad de floculante inorgánico está generalmente en el intervalo de aproximadamente 100 a 400 mg/l.

65 Cuando se usan un floculante de tratamiento de agua según la presente invención y un floculante inorgánico en combinación en el tratamiento por floculación que sirve como pretratamiento antes del tratamiento de separación por membrana, la adición del floculante de tratamiento de agua según la presente invención a agua que va a tratarse va seguida por la adición del floculante inorgánico. Más específicamente, preferiblemente, se añade un floculante de

tratamiento de agua según la presente invención a agua que va a tratarse y se permite que reaccione durante 1 minuto o más, se añade entonces un floculante inorgánico al agua y se permite que reaccione durante de aproximadamente 3 a 10 minutos con agitación rápida y de aproximadamente 3 a 10 minutos con agitación lenta, se somete el líquido tratado por floculación resultante a separación sólido-líquido primaria en un tanque de sedimentación, un aparato de flotación por presión, o similar y separación sólido-líquido secundaria en un aparato de filtración por gravedad, y el agua separada se usa como agua de alimentación para el tratamiento de separación por membrana.

La adición simultánea de un floculante de tratamiento de agua según la presente invención y un floculante inorgánico a agua que va a tratarse, o la adición de un floculante inorgánico a una porción próxima a una porción a la que se le ha añadido un floculante de tratamiento de agua según la presente invención provoca una reacción directa entre una resina fenólica y el floculante inorgánico, dando como resultado poco efecto de la adición de la resina fenólica. Por tanto, las cantidades de agentes deben aumentarse para compensar los agentes consumidos por la reacción.

Excepto el caso en el que el agua que va a tratarse es agua con alto contenido en sal que tiene una conductividad eléctrica de 1000 mS/m o más, tal como agua de mar, la adición de un floculante de tratamiento de agua según la presente invención tras la adición de un floculante inorgánico da como resultado la presencia de resina fenólica no floculada residual, que actúa como inhibidor de la separación por membrana y aumenta el MFF.

## 20 Ejemplos

La presente invención se describirá adicionalmente en los siguientes ejemplos.

En la siguiente descripción, “%” se refiere a “% en peso”.

El punto de fusión, medido según el <Método para medir el punto de fusión> descrito anteriormente, de una muestra preparada según el <Método para preparar una muestra para la medición del punto de fusión> descrito anteriormente se denomina simplemente “punto de fusión”. El valor de catálogo de una resina o el punto de fusión de una resina de muestra no disuelta en una disolución alcalina se denomina “punto de fusión de la resina original”.

[Producción de disolución alcalina de resina fenólica de reacción de segundo orden]

Se usaron RESITOP PSM-6358 y PSM-4324 fabricadas por Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd como resinas de materia prima. Estos productos son resinas fenólicas de novolaca producidas por policondensación entre fenol y formaldehído en presencia de un catalizador de ácido y tienen los siguientes puntos de fusión, pesos moleculares promedio en peso y contenidos en componentes de bajo peso molecular.

[Tabla 1]

	PSM-6358	PSM-4324
Punto de fusión de la resina original (°C)	67	63
Punto de fusión (°C)	71	67
Peso molecular promedio en peso	5400	2300
Contenido en fenol dinuclear (%)	3,8	7,4
Porcentaje de componentes de bajo peso molecular que tienen un peso molecular de 1000 o menos (%)	29	37

PSM-6358 y PSM-4324 se usan principalmente como agentes de curado epoxídicos para láminas laminadas de material electrónico y no se usan como floculantes de tratamiento de agua.

<Ejemplo I-1>

Se disolvieron 41 g de PSM-6358, 146,2 g de agua sometida a intercambio iónico y 12,8 g de hidróxido de sodio acuoso al 48 % en un vaso de precipitados mientras se agitaba con un agitador magnético para producir 200 g de una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca que contiene PSM-6358 al 20,5 %. Esta disolución tenía un pH de 12,4.

Se cargó un matraz Erlenmeyer de 200 ml que tenía un tapón con 100 g de una disolución alcalina de PSM-6358 y se calentó hasta aproximadamente 60 °C. Se añadieron 4,43 g de disolución acuosa de formaldehído al 37 % a la disolución alcalina. Se acoplaron al tapón un condensador, un tubo para soplar gas nitrógeno para la agitación y un termómetro. Se realizaron la adición de formaldehído y la policondensación de un tipo resol en un baño de aceite a una temperatura del líquido de 85 °C durante 8 horas (una reacción de segundo orden de tipo resol). La cantidad de

formaldehído usada en este caso corresponde al 28 % en moles basándose en el anillo de fenol (peso molecular 106) de PSM-6358 (PSM-6358: 20,5 g,  $20,5/106 = 0,193$  mol, formaldehído  $4,43 \times 0,37 = 1,64$  g,  $1,64/30 = 0,055$  mol, por tanto  $0,055/0,193 = 0,28$ ). Tras enfriar, se añadieron 4,46 g de agua sometida a intercambio iónico (agua sometida a intercambio iónico para el ajuste de la concentración) para disminuir el porcentaje de componentes de bajo peso molecular incluyendo un fenol dinuclear, produciendo una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden que tiene un peso molecular promedio en peso aumentado y un alto punto de fusión (a continuación en el presente documento denominada “producto sintético A según la presente invención”).

<Ejemplo I-2>

Se preparó una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden (a continuación en el presente documento denominada “producto sintético B según la presente invención”) de la misma manera que en el ejemplo I-1 excepto porque se reemplazó PSM-6358 por PSM-4324.

<Ejemplo I-3>

Se preparó una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden (a continuación en el presente documento denominada “producto sintético C según la presente invención”) de la misma manera que en el ejemplo I-1 excepto porque la cantidad de disolución acuosa de formaldehído al 37 % añadida en la reacción de segundo orden de tipo resol era de 3,9 g y porque la cantidad de agua sometida a intercambio iónico para el ajuste de concentración añadida tras la finalización de la reacción de segundo orden de tipo resol era de 4,59 g.

<Ejemplo I-4>

Se preparó una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden (a continuación en el presente documento denominada “producto sintético D según la presente invención”) de la misma manera que en el ejemplo I-1 excepto porque la cantidad de disolución acuosa de formaldehído al 37 % añadida en la reacción de segundo orden de tipo resol era de 3,2 g y porque la cantidad de agua sometida a intercambio iónico para el ajuste de concentración añadida tras la finalización de la reacción de segundo orden de tipo resol era de 4,76 g.

<Ejemplo I-5>

Se preparó una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden (a continuación en el presente documento denominada “producto sintético E según la presente invención”) de la misma manera que en el ejemplo I-1 excepto porque la cantidad de disolución acuosa de formaldehído al 37 % añadida en la reacción de segundo orden de tipo resol era de 5,0 g y porque la cantidad de agua sometida a intercambio iónico para el ajuste de concentración añadida tras la finalización de la reacción de segundo orden de tipo resol era de 4,33 g.

<Ejemplo comparativo I-1>

Se preparó una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden (a continuación en el presente documento denominada “producto sintético comparativo F”) de la misma manera que en el ejemplo I-1 excepto porque la cantidad de disolución acuosa de formaldehído al 37 % añadida en la reacción de segundo orden de tipo resol era de 2,5 g y porque la cantidad de agua sometida a intercambio iónico para el ajuste de concentración añadida tras la finalización de la reacción de segundo orden de tipo resol era de 4,92 g.

<Ejemplo comparativo I-2>

Se preparó una disolución alcalina de una resina fenólica de reacción de segundo orden (a continuación en el presente documento denominada “producto sintético comparativo G”) de la misma manera que en el ejemplo I-1 excepto porque la cantidad de disolución acuosa de formaldehído al 37 % añadida en la reacción de segundo orden de tipo resol era de 5,6 g y porque la cantidad de agua sometida a intercambio iónico para el ajuste de concentración añadida tras la finalización de la reacción de segundo orden de tipo resol era de 4,19 g.

<Ejemplo comparativo I-3>

Se mezclaron 100 g de una disolución alcalina de una materia prima de resina PSM-6358 con 5,52 g de agua sometida a intercambio iónico en el ejemplo I-1 para producir un producto de preparación comparativo H.

<Ejemplo comparativo I-4>

Se mezclaron 5,52 g de agua sometida a intercambio iónico con 100 g de una disolución alcalina de una materia prima de resina PSM-4324 en el ejemplo I-2 para producir un producto de preparación comparativo I.

El contenido en resina de cada una de las disoluciones alcalinas de los productos sintéticos A a E según la presente invención, los productos sintéticos comparativos F y G y los productos de preparación comparativos H e I era del

19,43 %, incluyendo formaldehído resinificado en la reacción de segundo orden de tipo resol.

[Medición del punto de fusión, peso molecular y contenido en componentes de bajo peso molecular]

5 Los productos sintéticos A a E según la presente invención, los productos sintéticos comparativos F y G y los productos de preparación comparativos H e I se sometieron a fraccionamiento del peso molecular mediante el método descrito anteriormente, y se sometieron a ensayo el contenido en fenol (monómero), fenol dinuclear y componentes de bajo peso molecular y se mostraron en la tabla 2.

10 Se midieron los puntos de fusión mediante el método descrito anteriormente y se mostraron en la tabla 2.

Se analizó el fenol (monómero) por separado según la norma JIS K-6910-7.22.

[Evaluación de la estabilidad en almacenamiento bajo calentamiento]

15 50 ml de una disolución alcalina de una resina fenólica de cada uno de los productos sintéticos A a E según la presente invención, los productos sintéticos comparativos F y G y los productos de preparación comparativos H e I se sellaron herméticamente en un recipiente de polietileno de 50 ml. Tras el almacenamiento a 60 °C durante 1 ó 3 meses, se observaron visualmente las variaciones en la fluidez para examinar la estabilidad en almacenamiento bajo calentamiento y se mostraron en la tabla 2.

Lo siguiente son criterios de evaluación para la estabilidad en almacenamiento bajo calentamiento.

25 ○: Excelente sin diferencia en la fluidez entre antes del almacenamiento y después del almacenamiento

Δ: Cuando el recipiente se destapa, la superficie del líquido se mueve lentamente.

X: Incluso cuando el recipiente se invierte, el líquido no gotea.

30 La tabla 2 también enumera la cantidad molar de formaldehído por mol de anillo de fenol contenido en una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca sometida a la reacción de segundo orden de tipo resol en cada ejemplo.

[Tabla 2]

	Nombre de la muestra	Resina de materia prima	Presencia de reacción de segundo orden de tipo resol*	Punto de fusión (°C)	Peso molecular promedio en peso	Porcentaje de componentes de bajo peso molecular (%)						Estabilidad en almacenamiento bajo calentamiento	
						Fenol (monómero)	Fenol dinuclear	Other componentes de bajo peso molecular				Almacenamiento durante 1 mes	Almacenamiento durante 3 meses
								Peso molecular equivalente de poliestireno de más de 280 y 624 o menos	Peso molecular equivalente de poliestireno de más de 624 y 1200 o menos	Total de peso molecular equivalente de poliestireno de 624 o menos	Peso molecular equivalente de poliestireno de 1000 o menos		
Ejemplo I-1	Producto sintético A según la presente invención	PSM-6358	Sí (0,28)	183	13400	Menos de 0,1	0,6	3,4	4,1	4,0	6,9	○	○
Ejemplo I-2	Producto sintético B según la presente invención	PSM-4324	Sí (0-28)	153	7300	Menos de 0,1	1,4	3,4	6,6	4,8	9,3	○	○
Ejemplo I-3	Producto sintético C según la presente invención	PSM-6358	Sí (0,25)	151	9800	Menos de 0,1	1,2	3,4	6,2	4,6	8,9	○	○
Ejemplo I-4	Producto sintético D según la presente invención	PSM-6358	Sí (0,20)	132	7100	Menos de 0,1	1,9	4,6	9,2	6,5	13,3	○	○

Ejemplo I-5	Producto sintético E según la presente invención	PSM-6358	Sí (0,32)	213	30000	Menos de 0,1	0,2	1,8	3,7	2,0	4,1	○	○
Ejemplo comparativo I-1	Producto sintético comparativo F	PSM-6358	Sí (0,16)	125	6300	Menos de 0,1	3,3	7,2	10,3	10,5	17,8	○	○
Ejemplo comparativo I-2	Producto sintético comparativo G	PSM-6358	Sí (0,36)	233	1.000.000 o más	Menos de 0,1	0,1	0,8	2,5	0,9	2,5	△	X
Ejemplo comparativo I-3	Producto de preparación comparativo H	PSM-6358	No	71	5400	Menos de 0,1	4,8	12,2	16,5	17,0	28,6	○	○
Ejemplo comparativo I-4	Producto de preparación comparativo I	PSM-4324	No	67	2300	Menos de 0,1	8,2	14,8	22,9	23,0	39,3	○	○

\* Los valores entre paréntesis son la cantidad molar de formaldehído por mol de anillo de fenol contenido en una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca sometida a la reacción de segundo orden de tipo resol.

La tabla 2 muestra lo siguiente.

5 Los productos sintéticos A y C a E según la presente invención y el producto sintético B según la presente invención tenían un contenido en componentes de bajo peso molecular significativamente disminuido, un punto de fusión aumentado y un peso molecular promedio en peso aumentado en comparación con los productos de preparación comparativos H e I, respectivamente, teniendo por tanto propiedades físicas adecuadas como floculantes de tratamiento de agua.

10 El producto sintético comparativo F, que tenía un punto de fusión de tan sólo 125 °C, tenía un mal rendimiento como floculante de tratamiento de agua, tal como se muestra a continuación en la tabla 3. Tras el almacenamiento a 60 °C durante 1 mes, el producto sintético comparativo G, que tenía un punto de fusión de tanto como 233 °C, perdió fluidez, formó un sólido y no podía usarse como floculante.

15 [Evaluación del rendimiento como floculante de tratamiento de agua]

Los productos sintéticos A a E según la presente invención, el producto sintético comparativo F y los productos de preparación comparativos H e I se evaluaron como floculantes de tratamiento de agua.

20 {Tratamiento por floculación de aguas residuales sintéticas con tensioactivo no iónico}

25 La aplicación de un floculante inorgánico es indispensable para la floculación para el tratamiento de agua. Los ejemplos representativos del floculante inorgánico incluyen poli(cloruro de aluminio) (PAC), sulfato de aluminio y cloruro de hierro(III). La función del floculante inorgánico es neutralizar la carga de un suspensoide que está generalmente cargado negativamente y está dispersado de manera estable por la repulsión electrostática en agua que va a tratarse (a continuación en el presente documento denominada "agua bruta") para coagular o flocular el suspensoide.

30 Una sustancia representativa que es difícil de eliminar mediante floculación con un floculante inorgánico es un tensioactivo no iónico. El tensioactivo no iónico no tiene carga ni interacción electrostática con un floculante inorgánico y por tanto no puede coagularse o flocularse con el floculante inorgánico.

35 La evaluación del rendimiento de tratamiento por floculación usando aguas residuales sintéticas con tensioactivo no iónico como agua bruta se realizó mediante el siguiente método. Las aguas residuales sintéticas con tensioactivo no iónico contenían 20 mg/l de un tensioactivo no iónico polioxietileno alquilfenil éter que tenía una alta hidrofiliidad de HLB 15 (Miyoshi 1230) disuelto en agua corriente de Nogi-machi en la prefectura de Tochigi. La tabla 3 muestra los resultados.

40 Las aguas residuales sintéticas tenían un COT de 16,5 mg/l (la resta de 0,5 mg/l de los que es responsable el agua de Nogimachi produce 16,0 mg/l de los que es responsable el tensioactivo) y un COD<sub>Mn</sub> de 12,2 mg/l (asimismo, la resta de 0,4 mg/l produce 11,8 mg/l de los que es responsable el tensioactivo).

<Ejemplos II-1 a II-4>

45 Se tomaron las aguas residuales sintéticas en un vaso de precipitados de 500 ml, que entonces se colocó en un floculador. Se añadieron 9,7, 19,4, 29,1 ó 38,9 mg/l del producto sintético A según la presente invención a las aguas residuales sintéticas como componente de resina y se agitaron rápidamente a 150 rpm durante 2 minutos. Entonces se añadieron 100 mg/l de PAC a las aguas residuales sintéticas, que entonces se agitaron rápidamente a 150 rpm durante 2 minutos y luego se agitaron lentamente a 50 rpm durante 5 minutos. Tras dejar reposar las aguas residuales sintéticas durante 30 minutos, se filtró el agua sobrenadante a través de un papel de filtro n.º 5A para producir agua tratada. El COT soluble en el papel de filtro se había eliminado por lavado con agua pura.

50 El COT del agua tratada disminuyó con un aumento en la cantidad de producto sintético A según la presente invención (punto de fusión 183 °C) añadida. Cuando la cantidad de producto sintético A era de 29,1 mg/l, el COT disminuyó desde 16,0 mg/l de las aguas residuales sintéticas hasta los 3,6 mg/l más bajos.

55 Como con el COT, la adición de 29,1 mg/l del producto sintético A según la presente invención dio como resultado el COD<sub>Mn</sub> más bajo del agua tratada, 3,4 mg/l. Con la adición de 38,9 mg/l del producto sintético A según la presente invención, el COT y COD<sub>Mn</sub> del agua tratada comenzaron a aumentar. Esto se debe a que la fracción de resina fenólica de bajo peso molecular en el agua tratada aumentó gradualmente con la cantidad de producto sintético A según la presente invención, aunque el tensioactivo casi se eliminó completamente y la fracción de resina fenólica de bajo peso molecular es pequeña.

<Ejemplos II-5 a II-8>

65 El producto sintético B según la presente invención (punto de fusión 153 °C), el producto sintético C según la

5 presente invención (punto de fusión 151 °C), el producto sintético D según la presente invención (punto de fusión 132 °C) y el producto sintético E según la presente invención (punto de fusión 213 °C) se sometieron a prueba de la misma manera a la cantidad óptima de producto sintético A según la presente invención en los ejemplos II-1 a II-4, es decir, 29,1 mg/l. Cada uno de los productos sintéticos según la presente invención tenía un COT de agua tratada de 7,4 mg/l o menos, que era una disminución del 50 % o más basándose en el COT del agua bruta, 16,0 mg/l.

El COD<sub>Mn</sub> del agua tratada era de 6,9 mg/l o menos, que era una disminución del 40 % o más basándose en el COD<sub>Mn</sub> del agua bruta, 11,8 mg/l.

10 <Ejemplo comparativo II-1>

Se sometió a prueba el producto sintético comparativo F (punto de fusión 125 °C) de la misma manera que en el ejemplo II-5. Aunque el COT y COD<sub>Mn</sub> del agua tratada eran menores que el COT y COD<sub>Mn</sub> del agua bruta, eran obviamente inferiores a los ejemplos II-1 a II-8.

15 <Ejemplos comparativos II-2 y II-3>

Se sometieron a prueba el producto de preparación comparativo H (punto de fusión 71 °C) y el producto de preparación comparativo I (punto de fusión 67 °C) de la misma manera que en el ejemplo II-5. El COT y COD<sub>Mn</sub> del agua tratada eran mayores que el COT y COD<sub>Mn</sub> del agua bruta.

<Ejemplo comparativo II-4>

25 Se realizó una prueba de la misma manera que en el ejemplo II-1 con 100 mg/l de PAC solo sin usar el producto sintético A según la presente invención. El COT y COD<sub>Mn</sub> del agua tratada eran sustancialmente los mismos que en el agua bruta. El tensioactivo no pudo eliminarse.

[Tabla 3]

	Disolución alcalina de resina fenólica			Cantidad de PAC añadida (mg/l)	Agua tratada*	
	Tipo	Cantidad de disolución alcalina añadida (mg/l)	Cantidad de resina fenólica añadida (mg/l)		COT (mg/l)	COD <sub>Mn</sub> (mg/l)
Ejemplo II-1	Producto sintético A según la presente invención	50	9,7	100	9,9	7,5
Ejemplo II-2	Producto sintético A según la presente invención	100	19,4	100	5,4	4,5
Ejemplo II-3	Producto sintético A según la presente invención	150	29,1	100	3,6	3,4
Ejemplo II-4	Producto sintético A según la presente invención	200	38,9	100	4,1	4,0
Ejemplo II-5	Producto sintético B según la presente invención	150	29,1	100	6,0	5,7
Ejemplo II-6	Producto sintético C según la presente invención	150	29,1	100	4,5	4,3
Ejemplo II-7	Producto sintético D según la presente invención	150	29,1	100	7,4	6,9

Ejemplo II-8	Producto sintético E según la presente invención	150	29,1	100	3,0	2,9
Ejemplo comparativo II-1	Producto sintético comparativo F	150	29,1	100	11,2	10,6
Ejemplo comparativo II-2	Producto sintético comparativo H	150	29,1	100	17,6	16,8
Ejemplo comparativo II-3	Producto sintético comparativo I	150	29,1	100	26,9	25,4
Ejemplo comparativo II-4	Ninguno			100	15,7	11,6

Nota: El COT y COD<sub>Mn</sub> en la tabla se facilitaron restando un COT de 0,5 mg/ml y un COD<sub>Mn</sub> de 0,4 mg/l del agua corriente de Nogi-machi.

#### 5 {Tratamiento por floculación aguas residuales sintéticas con polisacárido neutro}

En el tratamiento de separación con una membrana, tal como una membrana de OI, los contaminantes de membranas incluyen polisacáridos producidos por el metabolismo de algas o microorganismos, tales como microorganismos de lodos activados. Entre los polisacáridos, los polisacáridos neutros que no son aniónicos o son muy ligeramente aniónicos no pueden tratarse con floculantes inorgánicos. Por tanto, es importante desarrollar un método para eliminar eficazmente polisacáridos neutros particularmente mediante tratamiento por floculación.

Se evaluó el rendimiento de tratamiento por floculación usando agua corriente que contenía pululano como agua bruta. El pululano es uno de los polisacáridos neutros. La tabla 4 muestra los resultados.

Se disolvió pululano fabricado por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. en agua corriente de Nogi-machi a una concentración de 5 mg/l para preparar aguas residuales sintéticas. El agua corriente de Nogi-machi filtrada a través de filtro n.º 5A tenía un COT de 0,45 mg/l y un indicador de filtración por membrana MFF de 1,042.

El COT de las aguas residuales sintéticas que contenía 5 mg/l de pululano disuelto era de 2,25 mg/l tras restarse el COT del agua corriente de Nogi-machi de 0,45 mg/l, y el indicador de filtración por membrana MFF aumentó de manera desventajosa hasta 1,124.

Se realizó la evaluación midiendo el COT de agua filtrada tratada por floculación y el indicador de filtración por membrana MFF.

Los procedimientos se describen a continuación.

(1) Se ajustó la temperatura del agua bruta a  $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se tomaron 1100 l del agua bruta en un vaso de precipitados. Se realizó una prueba de floculación con el instrumento MJS-6 fabricado por MIYAMOTO CORPORATION. Las condiciones de reacción fueron las siguientes: se añadió una cantidad predeterminada de disolución alcalina de una resina fenólica al agua bruta y se permitió que reaccionara a 150 rpm durante 3 minutos, y entonces se añadieron 100 mg/l de PAC al agua bruta y se permitió que reaccionara a 150 rpm durante 10 minutos y a 50 rpm durante 7 minutos mientras se agitaba (sólo la adición de PAC en el ejemplo comparativo III-4).

(2) Tras sedimentarse el agua tratada por floculación durante aproximadamente 30 minutos, se filtró el contenido completo incluyendo floculos a través de papel de filtro n.º 5A. El COT soluble en el papel de filtro se había eliminado por lavado con agua pura.

(3) Se dividieron 1000 ml del agua filtrada resultante en 500 ml en dos cilindros.

(4) Se filtraron 500 ml del agua filtrada a través de una membrana de nitrocelulosa de Millipore que tenía un tamaño de poro de  $0,45\text{ }\mu\text{m}$  y  $47\text{ }\phi$  a una presión reducida de 66 kPa (500 mmHg), y se midió el tiempo de filtración T1. De la misma manera, los otros 500 ml se filtraron a vacío, y se midió el tiempo de filtración T2. Se ajustó la temperatura del laboratorio de manera que la temperatura del agua era de  $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el momento de la medición. Se registró la temperatura del agua en el momento de la medición.

(5) Se calculó MFF como la razón de T2/T1. El agua pura sin contaminantes tenía T1 = T2 y MFF de 1,00. El MFF adecuado para el agua de alimentación a la membrana de OI era menor de 1,10. El MFF más satisfactorio era

menor de 1,05.

(6) Con agua filtrada residual, se midió la absorbancia ultravioleta de la resina fenólica con una cubeta de 50 mm a una longitud de onda de pico de absorción de 280 nm. Se midió el carbono orgánico total (COT).

(7) El pululano no tenía absorción ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm. Por tanto, se considera que los componentes residuales de la resina fenólica son responsables de la diferencia entre la absorbancia ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm y la absorbancia ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm medida en el tratamiento con 100 mg/l de PAC solo en el ejemplo comparativo III-4 ( $\Delta 280$  nm). Por tanto, se determinó la concentración residual a partir de una curva de calibración de concentración-absorbancia (concentración de resina fenólica =  $\Delta 280/0,093$ ).

<Ejemplos III-1 a III-3>

La adición de 1,6, 3,1 ó 4,7 mg/l del producto sintético A según la presente invención (punto de fusión 183 °C) como componente de resina promovió la eliminación de pululano, y la tasa de eliminación era del 30 %, el 45 % o el 60 %, respectivamente.

A una tasa de eliminación de pululano del 30 %, el indicador de filtración por membrana MFF era de 1,033, que era ventajosamente menor que el MFF del agua corriente. Esto se debe probablemente a que mientras que el efecto que impide la filtración por membrana de un polisacárido aumenta con el peso molecular del polisacárido, y un polisacárido que tiene probablemente un peso molecular de 1000 o menos tiene probablemente un efecto que impide la filtración por membrana pequeño, la eliminación de pululano mediante floculación con una resina fenólica sometida a la reacción de segundo orden de tipo resol se promueve a medida que el peso molecular de pululano aumenta.

<Ejemplos III-4 a III-7>

El producto sintético B según la presente invención (punto de fusión 153 °C), el producto sintético C según la presente invención (punto de fusión 151 °C), el producto sintético D según la presente invención (punto de fusión 132 °C) y el producto sintético E según la presente invención (punto de fusión 213 °C) se evaluaron a un nivel de adición de 3,1 mg/l, al que el producto sintético A según la presente invención tenía una filtración por membrana excelente de MFF 1,024 y una tasa de eliminación de pululano del 45 %. Cualquiera de estos productos sintéticos tenía excelentes resultados: el MFF del agua tratada estaba en el intervalo de 1,020 a 1,033, y la tasa de eliminación de pululano estaba en el intervalo del 39 % al 47 %.

<Ejemplo comparativo III-1>

El producto sintético comparativo F, que tenía un punto de fusión de menos de 130 °C, es decir, 125 °C, a pesar de la reacción de segundo orden de tipo resol, tenía un MFF de 1,041 a un nivel de adición de 3,1 mg/l, que era comparable al MFF del agua corriente de Nogi-machi, pero una tasa de eliminación de pululano del 26 %, que era inferior a cualquiera de los ejemplos.

<Ejemplos comparativos III-2 y III-3>

El producto de preparación comparativo H que tenía un punto de fusión de 71 °C y el producto de preparación comparativo I que tenía un punto de fusión de 67 °C, que no se habían sometido a la reacción de segundo orden de tipo resol, tenían un MFF mejorado en comparación con el ejemplo comparativo III-4, que implicaba la adición de 100 mg/l de PAC solo, pero no alcanzaron el nivel de MFF del agua corriente.

Además, debido a la gran cantidad de componentes de bajo peso molecular residuales, sus COT eran superiores al COT del agua bruta sintética. Por tanto, los productos de preparación comparativos H e I eran también inapropiados como floculantes para la purificación de aguas residuales.

<Ejemplo comparativo III-4>

Aunque el tratamiento con 100 mg/l de un floculante inorgánico PAC solo mejoró el MFF en comparación con el agua bruta, el MFF era de 1,162, que era mucho más bajo al MFF de 1,041 del agua corriente que no contenía pululano. La tasa de eliminación de pululano era de tan sólo el 4 %.

[Tabla 4]

	Disolución alcalina de resina fenólica			Cantidad de PAC añadida (mg/l)	COT de agua tratada*1 (mg/l)	Concentración de resina fenólica residual del agua tratada*2 (mg/l)	COT pululano residual del agua tratada*3 (mg/l)	Tasa de eliminación de pululano (%)	MFF de agua tratada*
	Tipo	Cantidad de disolución alcalina añadida (mg/l)	Cantidad de resina fenólica añadida (mg/l)						
Agua corriente de Nogi-machi	Sin pululano	-	-	-	(0,45)	-	-	-	1,042
Agua bruta		-	-	-	2,25	-	-	-	1,242
Ejemplo III-1	Producto sintético A según la presente invención	8	1,6	100	1,63	0,07	1,58	30	1,033
Ejemplo III-2	Producto sintético A según la presente invención	16	3,1	100	1,33	0,13	1,24	45	1,024
Ejemplo III-3	Producto sintético A según la presente invención	24	4,7	100	1,04	0,21	0,90	60	1,021
Ejemplo III-4	Producto sintético B según la presente invención	16	3,1	100	1,48	0,22	1,33	41	1,033
Ejemplo III-5	Producto sintético C según la presente invención	16	3,1	100	1,39	0,17	1,28	43	1,027
Ejemplo III-6	Producto sintético D según la presente invención	16	3,1	100	1,55	0,26	1,37	39	1,029
Ejemplo III-7	Producto sintético E según la presente invención	16	3,1	100	1,27	0,11	1,19	47	1,020

Ejemplo comparativo III-1	Producto sintético comparativo F	16	3,1	100	1,95	0,41	1,67	26	1,041
Ejemplo comparativo III-2	Producto de preparación comparativo H	16	3,1	100	2,27	0,72	1,78	21	1,047
Ejemplo comparativo III-3	Producto de preparación comparativo I	16	3,1	100	2,55	1,03	1,85	18	1,058
Ejemplo comparativo III-4	Ninguno		-	100	2,16	-	2,16	4	1,162

\*1: Se facilitó el COT del agua tratada restando el COT de 0,45 mg/l del agua corriente de Nogi-machi.

\*2: La resina fenólica tenía un pico de absorción ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm. En cambio, el pululano no tiene un pico de absorción ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm. Por tanto, se determinó la concentración de resina fenólica residual basándose en la diferencia de absorbancia ultravioleta a una longitud de onda de 280 nm medida en el tratamiento con 100 mg/l de PAC solo en el ejemplo comparativo III-4.

\*3: Se facilitó la concentración de pululano residual restando el COT del pululano del COT del agua tratada. Se consideró que el COT del pululano era la concentración de resina fenólica residual x 0,68.

\*4: Los ejemplos III-1 a III-7 y el ejemplo comparativo III-1 tenían un MFF menor que el agua corriente de Nogi-machi.

{Tratamiento por floculación y tratamiento de separación por membrana de OI de agua tratada biológicamente}

[Tratamiento por floculación]

5 La prueba de floculación, la filtración a través de papel de filtro n.º 5A, la medición de MFF y la medición de la absorbancia ultravioleta a 280 nm se realizaron de la misma manera que en el tratamiento por floculación de aguas residuales sintéticas con polisacárido neutro tal como se describió anteriormente excepto porque se usó agua tratada biológicamente de fábrica F como agua bruta y porque se usaron 400 mg/l de poli(sulfato férrico) como floculante inorgánico en lugar de PAC. En la fábrica F, las aguas residuales de un procedimiento de fabricación de cristal líquido se sometieron a tratamiento biológico que incluía desnitrificación y luego tratamiento por floculación con poli(sulfato de hierro) y se recuperó mediante tratamiento de separación por membrana de OI.

15 Se calculó la concentración de resina fenólica residual de la misma manera que en el tratamiento por floculación de aguas residuales sintéticas con polisacárido neutro descrito anteriormente. Sin embargo, se consideró que la concentración de resina fenólica residual era un valor de referencia porque parte de los componentes que tienen absorbancia a una longitud de onda de 280 nm en el agua bruta pueden eliminarse mediante floculación con la resina fenólica.

20 La tabla 5 muestra los resultados para el producto sintético A según la presente invención, el producto sintético C según la presente invención, el producto sintético comparativo F y el producto de preparación comparativo H cuando la cantidad de resina fenólica añadida se cambió a 0,97, 1,36 y 1,94 mg/l y cuando se usó poli(sulfato férrico) solo.

<Ejemplos IV-1 a IV-6>

25 Tanto con el producto sintético A según la presente invención (punto de fusión 183 °C) como con el producto sintético C según la presente invención (punto de fusión 151 °C), el agua tratada tenía un nivel de MFF satisfactorio de menos de 1,1 mediante la adición de 1,36 mg/l de la resina fenólica, y la resina residual provocó un aumento muy pequeño de la absorbancia ultravioleta a 280 nm.

<Ejemplos comparativos IV-1 a IV-6>

35 El producto sintético comparativo F (punto de fusión 125 °C), que se había sometido a la reacción de segundo orden de tipo resol, tenía un bajo punto de fusión y contenía probablemente una cantidad disminuida insuficientemente de componentes de bajo peso molecular. El producto sintético comparativo F tenía una mayor concentración de resina fenólica residual que los ejemplos IV-1 a IV-6. También se consideró que el peso molecular del producto sintético comparativo F aumentó insuficientemente. Con la adición de 1,36 mg/l del producto sintético comparativo F, el agua tratada no pudo tener un nivel de MFF satisfactorio de menos de 1,1.

40 El producto de preparación comparativo H (punto de fusión 71 °C) tenía peores resultados que los resultados del producto sintético comparativo F.

<Ejemplo comparativo IV-7>

45 El tratamiento con 400 mg/l de poli(sulfato férrico) solo proporcionó un mal indicador de filtración por membrana MFF de 1,354.

[Tabla 5]

	Disolución alcalina de resina fenólica			Cantidad de poli(sulfato férrico) añadida (mg/l)	MFF de agua tratada	Absorbancia UV280	Concentración de resina fenólica residual (referencia) (mg/l)
	Tipo	Cantidad de disolución alcalina añadida (mg/l)	Cantidad de resina fenólica añadida (mg/l)				
Ejemplo IV-1	Producto sintético A según la presente invención	5	0,97	400	1,170	0,187	0,01

ES 2 716 203 T3

Ejemplo IV-2	Producto sintético A según la presente invención	7	1,36	400	1,084	0,188	0,02
Ejemplo IV-3	Producto sintético A según la presente invención	10	1,94	400	1,062	0,190	0,04
Ejemplo IV-4	Producto sintético C según la presente invención	5	0,97	400	1,187	0,188	0,02
Ejemplo IV-5	Producto sintético C según la presente invención	7	1,36	400	1,090	0,189	0,03
Ejemplo IV-6	Producto sintético C según la presente invención	10	1,94	400	1,067	0,192	0,06
Ejemplo comparativo IV-1	Producto sintético comparativo F	5	0,97	400	1,243	0,195	0,10
Ejemplo comparativo IV-2	Producto sintético comparativo F	7	1,36	400	1,129	0,202	0,17
Ejemplo comparativo IV-3	Producto sintético comparativo F	10	1,94	400	1,087	0,211	0,27
Ejemplo comparativo IV-4	Producto de preparación comparativo H	5	0,97	400	1,312	0,205	0,20
Ejemplo comparativo IV-5	Producto de preparación comparativo H	7	1,36	400	1,187	0,214	0,30
Ejemplo comparativo IV-6	Producto de preparación comparativo H	10	1,94	400	1,092	0,228	0,45
Ejemplo comparativo IV-7	-	-	-	400	1,354	0,186	

[Tratamiento de separación por membrana de OI]

- 5 Se realizaron repetidamente la prueba de floculación y la filtración para producir aproximadamente 20 l de agua tratada por floculación en los ejemplos IV-2 (producto sintético A según la presente invención: 1,36 mg/l) y IV-5 (producto sintético C según la presente invención: 1,36 mg/l) y los ejemplos comparativos IV-3 (producto sintético comparativo F: 1,94 mg/l) y IV-6 (producto de preparación comparativo H: 1,94 mg/l), teniendo cada uno un nivel de

MFF satisfactorio de menos de 1,1, y el ejemplo comparativo IV-7 que tiene un MFF de 1,354 con poli(sulfato férrico) solo. Las tablas 6 a 10 muestran los resultados de la prueba de membrana plana de estos ejemplos.

En la prueba de membrana plana, se hace pasar agua tratada por floculación (agua de alimentación) a través de un fragmento de membrana de OI real bajo presión para medir la tasa de permeación de agua, sometiendo a ensayo por tanto la disminución en el flujo de permeación por área de membrana unitaria ( $m^3/m^2 \cdot h$ ) en función del tiempo. Basándose en este resultado, puede estimarse la condición de obstrucción de un módulo de membrana de OI a través de la cual fluye de manera práctica agua tratada por floculación, en otras palabras, puede estimarse el tiempo de flujo continuo.

Se usó un aparato de prueba ilustrado en la figura 1. Se suministró agua tratada por floculación (agua de alimentación a la membrana de OI) a una cámara 1A de agua bruta a una velocidad constante de 0,7 ml/min a través de una tubería 11 con una bomba 4 de alta presión. La cámara 1A de agua bruta estaba dispuesta en un recipiente 1 hermético bajo una cubeta 2 de membrana plana, sobre la que se montó una membrana de OI. Se agitó el interior de la cámara 1A de agua bruta con una barra 5 de agitación que la hacía rotar un agitador 3. La presión interna del recipiente hermético se ajustó a 0,75 MPa con un manómetro 6 y una válvula 7 de regulación de la presión instalados en una tubería 13 de descarga de agua concentrada. Se midió la tasa de permeación de agua en esta condición.

La membrana de OI era una membrana de poliamida ES-20 (nombre del producto) fabricada por Nitto Denko Corp. La cubeta de membrana plana tenía un área de filtración de  $8,04 \text{ cm}^2$ .

Se realizó la prueba a una temperatura que no era significativamente diferente de la temperatura ambiente de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se midió la temperatura del agua  $t$  del agua permeada. Con la conversión a una temperatura del agua de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , se calculó el flujo de permeación según la siguiente fórmula.

Flujo de permeación = tasa de permeación de agua x factor de corrección de la temperatura ( $1,024^{(25-t)}$ )/área de membrana plana (unidad:  $m^3/m^2 \cdot h$ )

Se realizó la evaluación calculando la pendiente de disminución del flujo (a continuación en el presente documento denominado "valor de m") como indicador de disminución para el flujo de permeación en función del tiempo.

La ecuación y evaluación del valor de m se describen a continuación.

Valor de m = (log del flujo de permeación inicial - log del flujo de permeación a tiempo transcurrido T)/(log de tiempo inicial (generalmente 1 h) - (log de tiempo transcurrido T))

El valor de m es un valor negativo. Lo siguiente son las relaciones entre el valor de m y el tiempo transcurrido antes de que el flujo de permeación disminuya hasta el 80 % del valor inicial (disminución del 20 %).

m = -0,02: tiempo transcurrido calculado antes de la disminución de 70 000 h (8 años)

m = -0,025: tiempo transcurrido calculado antes de la disminución de 7500 h (10 meses)

m = -0,03: tiempo transcurrido calculado antes de la disminución de 1700 h (2,3 meses)

m = -0,035: tiempo transcurrido calculado antes de la disminución de 587 h (0,8 meses)

m = -0,04: tiempo transcurrido calculado antes de la disminución de 265 h (11 días)

En general, en el caso de que el agua bruta sea agua industrial y se halla sometido completamente al tratamiento por floculación y tratamiento de filtración por gravedad, el valor de m es de aproximadamente -0,02. En el caso de que el agua bruta sean aguas residuales usadas una vez y se hallan sometido al tratamiento por floculación y filtración por gravedad, el valor de m es de alrededor de -0,04 o más (el valor absoluto es de 0,04 o menos).

Cuando el agua fluye a través de una membrana de OI, el flujo de permeación disminuye con el tiempo. En respuesta a la disminución, la presión de suministro de agua se aumenta para mantener el flujo de permeación inicial. En general, con una disminución hasta aproximadamente el 80 %, el suministro de agua se detiene, y la membrana se lava. Cuando este procedimiento se realiza repetidamente, el grado de recuperación de flujo de permeación disminuye, y finalmente la membrana se reemplaza.

El tiempo transcurrido calculado antes de una disminución del flujo de permeación basándose en el valor de m refleja una disminución del flujo de permeación provocada por partículas finas y sustancias orgánicas solubles asociadas con el agua de alimentación a la membrana. En la práctica, el tiempo transcurrido calculado también refleja factores de disminución del flujo de permeación adquiridos, por ejemplo, la deposición de incrustación, tal como sales inorgánicas, a partir del agua de alimentación concentrada o la deposición de metabolitos producidos por

microorganismos en crecimiento.

Por tanto, en la práctica, incluso si el valor de  $m$  es de  $-0,02$  y el tiempo transcurrido calculado antes de la disminución es de 8 años, no siempre es posible suministrar agua durante 8 años debido a los factores de contaminación descritos anteriormente y la duración de resistencia física de la membrana.

<Ejemplo V-1>

Cuando se usó agua tratada por floculación preparada usando el producto sintético A según la presente invención (punto de fusión  $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en el ejemplo IV-2 como agua de alimentación a la membrana de OI, los resultados fueron excelentes: el valor de  $m$  era de  $-0,0282$ , y el número calculado de días de suministro de agua transcurridos antes de que el flujo de permeación disminuya en un 20 % era de 113 días.

[Tabla 6]

Ejemplo V-1 (agua tratada por floculación según el ejemplo IV-2)

Tiempo de permeación (h)	Días	Flujo de permeación ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	Tasa de disminución del flujo de permeación (% basado en el valor inicial)	Valor de $m$
1	Valor inicial	0,922		
5		0,903	2,1	
24	1	0,862	6,5	-0,0212
48	2	0,845	8,4	-0,0225
72	3	0,822	10,8	-0,0268
96	4	0,811	12,0	-0,0281
168	7	0,798	13,4	-0,0282
240	10	0,790	14,3	-0,0282
Tiempo transcurrido calculado antes de que la disminución del flujo de permeación alcance el 20 % (días)				113

<Ejemplo V-2>

Cuando se usó agua tratada por floculación preparada usando el producto sintético C según la presente invención (punto de fusión  $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) en el ejemplo IV-5 como agua de alimentación a la membrana de OI, los resultados fueron excelentes: el valor de  $m$  era de  $-0,0294$ , y el número calculado de días de suministro de agua transcurridos antes de que el flujo de permeación disminuya en un 20 % era de 83 días.

[Tabla 7]

Ejemplo V-2 (agua tratada por floculación según el ejemplo IV-5)

Tiempo de permeación (h)	Días	Flujo de permeación ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ )	Tasa de disminución del flujo de permeación (% basado en el valor inicial)	Valor de $m$
1	Valor inicial	0,941		
5		0,922	2,0	
24	1	0,884	6,1	-0,0197
48	2	0,863	8,3	-0,0224
72	3	0,846	10,1	-0,0263
96	4	0,822	12,6	-0,0296
168	7	0,809	14,0	-0,0295
240	10	0,801	14,9	-0,0294
Tiempo transcurrido calculado antes de que la disminución del flujo de permeación alcance el 20 % (días)				83

<Ejemplo comparativo V-1>

5 Cuando se usó agua tratada por floculación preparada usando el producto sintético comparativo F (punto de fusión 125 °C) en el ejemplo comparativo IV-3, que tenía un bajo punto de fusión a pesar de la reacción de segundo orden de tipo resol, como agua de alimentación a la membrana de OI, el valor de m era de -0,0351, y el número calculado de días de suministro de agua transcurridos antes de que el flujo de permeación disminuya en un 20 % era de 24 días. Estos valores son claramente diferentes de los valores en los ejemplos.

10 [Tabla 8]

Ejemplo comparativo V-1 (agua tratada por floculación según el ejemplo comparativo IV-3)

Tiempo de permeación (h)	Días	Flujo de permeación (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	Tasa de disminución del flujo de permeación (% basado en el valor inicial)	Valor de m
1	Valor inicial	0,931		
5		0,913	1,9	
24	1	0,867	6,9	-0,0224
48	2	0,844	9,3	-0,0253
72	3	0,817	12,2	-0,0305
96	4	0,803	13,7	-0,0324
168	7	0,779	16,3	-0,0348
240	10	0,768	17,5	-0,0351
Tiempo transcurrido calculado antes de que la disminución del flujo de permeación alcance el 20 % (días)				24

15 <Ejemplo comparativo V-2>

20 Cuando se usó agua tratada por floculación preparada usando el producto de preparación comparativo H (punto de fusión 71 °C) en el ejemplo comparativo IV-6, que no se había sometido a la reacción de segundo orden de tipo resol, como agua de alimentación a la membrana de OI, el valor de m era de -0,0375, y el número calculado de días de suministro de agua transcurridos antes de que el flujo de permeación disminuya en un 20 % era de 16 días. Estos valores son mejores que en el ejemplo comparativo V-3 con poli(sulfato férrico) solo pero son claramente diferentes de los valores en los ejemplos.

[Tabla 9]

25

Ejemplo comparativo V-2 (agua tratada por floculación según el ejemplo comparativo IV-6)

Tiempo de permeación (h)	Días	Flujo de permeación (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	Tasa de disminución del flujo de permeación (% basado en el valor inicial)	Valor de m
1	Valor inicial	0,942		
5		0,922	2,1	
24	1	0,868	7,9	-0,0257
48	2	0,836	11,3	-0,0308
72	3	0,813	13,7	-0,0344
96	4	0,798	15,3	-0,0363
168	7	0,778	17,4	-0,0373
240	10	0,767	18,6	-0,0375
Tiempo transcurrido calculado antes de que la disminución del flujo de permeación alcance el 20 % (días)				16

<Ejemplo comparativo V-3>

5 Cuando se usó agua tratada por floculación preparada usando el ejemplo comparativo IV-7, que incluía poli(sulfato férrico) solo sin la adición de una disolución alcalina de una resina fenólica, como agua de alimentación a la membrana de OI, el valor de m era de -0,0451, y el número calculado de días de suministro de agua transcurridos antes de que el flujo de permeación disminuya en un 20 % era de 6 días, indicando un alto nivel de contaminación de membrana.

[Tabla 10]

10 Ejemplo comparativo V-3 (agua tratada por floculación según el ejemplo comparativo IV-7)

Tiempo de permeación (h)	Días	Flujo de permeación (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	Tasa de disminución del flujo de permeación (% basado en el valor inicial)	Valor de m
1	Valor inicial	0,972		
5		0,942	3,1	
24	1	0,856	11,9	-0,0400
48	2	0,822	15,4	-0,0433
72	3	0,807	17,0	-0,0435
96	4	0,792	18,5	-0,0449
168	7	0,772	20,6	-0,0450
240	10	0,759	21,9	-0,0451
Tiempo transcurrido calculado antes de que la disminución del flujo de permeación alcance el 20 % (días)				6

{Tratamiento por floculación y tratamiento de separación por membrana de OI de agua industrial}

15 [Tratamiento por floculación]

<Ejemplos VI-1 y VI-2, ejemplos comparativos VI-1 a VI-5>

20 Se sometió agua industrial del distrito de Kashima en la prefectura de Ibaraki a tratamiento por floculación con el producto sintético A según la presente invención (punto de fusión 183 °C), o su materia prima, es decir, el producto de preparación comparativo H (punto de fusión 71 °C) y PAC, o PAC solo. Se evaluaron el indicador de permeabilidad de membrana MFF, el COT de agua tratada y la absorbancia ultravioleta. La tabla 11 muestra los resultados.

25 La fuente del agua industrial es el área de agua cerrada Kitaura, que pertenece a un grupo de alto nivel de contaminación.

30 Los métodos de evaluación de la prueba de floculación, MFF y absorbancia ultravioleta son los mismos que en el tratamiento por floculación de agua tratada biológicamente descritos anteriormente excepto porque se usaron 100 mg/l de PAC como floculante inorgánico en lugar de 400 mg/l de poli(sulfato férrico).

[Tabla 11]

	Tipo	Cantidad de disolución alcalina añadida (mg/l)	Cantidad de resina fenólica añadida (mg/l)	Cantidad de PAC añadida (mg/l)	MFF de agua tratada	Absorbancia UV280	Concentración de resina fenólica residual (mg/l)	COT de agua tratada (mg/l)
Ejemplo VI-1	Producto sintético A según la presente invención	2,6	0,50	100	1,072	0,103	0,01	1,69
Ejemplo VI-2	Producto sintético A según la presente invención	5	0,97	100	1,042	0,104	0,02	1,68
Ejemplo comparativo VI-1	Producto de preparación comparativo H	2,6	0,50	100	1,108	0,114	0,12	1,78
Ejemplo comparativo VI-2	Producto de preparación comparativo H	5	0,97	100	1,071	0,125	0,23	1,86
Ejemplo comparativo VI-3	-	-	-	100	1,141	0,102	-	1,71
Ejemplo comparativo VI-4	-	-	-	140	1,102	0,097	-	1,68
Ejemplo comparativo VI-5	-	-	-	180	1,103	0,094	-	1,66

La tabla 11 muestra lo siguiente.

5 En el ejemplo comparativo VI-3 con 100 mg/l de PAC solo, el MFF era de 1,141, que era satisfactorio como agua de alimentación de OI. En los ejemplos VI-1 y VI-2 en los que también se usó el producto sintético A según la presente invención tenían un MFF de menos de 1,10. Con un aumento en la cantidad de producto sintético A desde 0,50 hasta 0,97 mg/l, el MFF mejora desde 1,072 hasta 1,042.

10 Con el uso combinado de la materia prima del producto sintético A según la presente invención, es decir, el producto de preparación comparativo H, a un nivel de adición de 0,50 mg/l, el MFF era de 1,108, lo que es inapropiado como agua de alimentación a la membrana de OI. En el ejemplo comparativo V-2 con un nivel de adición de 0,97 mg/l, el MFF es de 1,071. Sin embargo, la absorbancia ultravioleta a 280 nm aumentó hasta 0,125 en relación con 0,102 del ejemplo comparativo VI-3, que empleó PAC solo en el tratamiento, y el COT también aumentó. Los componentes de bajo peso molecular residuales incluyendo un fenol dinuclear en la resina fenólica de novolaca se estimó que eran de 0,23 mg/l.

15 Con PAC solo, a pesar de un aumento del nivel de adición, el MFF de 1,102 a 140 mg/l era el límite.

[Tratamiento de separación por membrana de OI]

20 <Ejemplo VII-1, ejemplos comparativos VII-1 y VII-2>

25 Se usó el agua tratada por floculación de cada uno del ejemplo VI-1 y los ejemplos comparativos VI-2 y VI-4 para realizar una prueba de membrana plana usando una membrana de OI de la misma manera que en el tratamiento de separación por membrana de OI del agua tratada por floculación del agua tratada biológicamente. Las tablas 12 a 14 muestran los resultados.

[Tabla 12]

30 Ejemplo VII-1 (agua tratada del ejemplo VI-1: MFF 1,072)

Tiempo de permeación (h)	Días	Flujo de permeación (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	Tasa de disminución del flujo de permeación (% basado en el valor inicial)	Valor de m
1	Valor inicial	0,954		
5		0,938	1,7	
24	1	0,906	5,0	
48	2	0,892	6,5	
72	3	0,883	7,4	
96	4	0,873	8,5	
168	7	0,862	9,6	
240	10	0,855	10,4	-0,0200
Tiempo transcurrido calculado antes de que la disminución del flujo de permeación alcance el 20 % (días)				2920

[Tabla 13]

35 Ejemplo comparativo VII-1

(Agua tratada del ejemplo comparativo VI-2: MFF 1,071)

Tiempo de permeación (h)	Días	Flujo de permeación (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	Tasa de disminución del flujo de permeación (% basado en el valor inicial)	Valor de m
1	Valor inicial	0,945		
5		0,921	2,5	
24	1	0,868	8,1	
48	2	0,850	10,1	

72	3	0,838	11,3	
96	4	0,825	12,7	
168	7	0,815	13,8	
240	10	0,807	14,6	-0,0288
Tiempo transcurrido calculado antes de que la disminución del flujo de permeación alcance el 20 % (días)				96

[Tabla 14]

Ejemplo comparativo VII-2

5

(Agua tratada del ejemplo comparativo VI-4: MFF 1,102)

Tiempo de permeación (h)	Días	Flujo de permeación (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · día)	Tasa de disminución del flujo de permeación (% basado en el valor inicial)	Valor de m
1	Valor inicial	0,958		
5		0,937	2,2	
24	1	0,893	6,8	
48	2	0,867	9,5	
72	3	0,851	11,2	
96	4	0,841	12,2	
168	7	0,827	13,7	
240	10	0,819	14,5	-0,0273
Tiempo transcurrido calculado antes de que la disminución del flujo de permeación alcance el 20 % (días)				102

Las tablas 12 a 14 muestran lo siguiente.

10

En el ejemplo VII-1, que incluía la prueba de membrana plana del agua tratada por floculación del ejemplo VI-1 tratada con una combinación de 0,50 mg/l del producto sintético A según la presente invención y 100 mg/l de PAC, la tasa de disminución del flujo de permeación en suministro de agua continuo durante 10 días era del 10,4 %, y el valor de m era de -0,0200. El número calculado de días transcurridos antes de que la tasa de disminución del flujo de permeación alcance el 20 % basándose en el valor de m era de 2920 días.

15

En el ejemplo comparativo VII-1, que incluía la prueba de membrana plana del agua tratada por floculación del ejemplo comparativo VI-2 tratada con una combinación de 0,97 mg/l del producto de preparación comparativo H y 100 mg/l de PAC, la tasa de disminución del flujo de permeación en suministro de agua continuo durante 10 días era del 14,6 %, y el valor de m era de - 0,0288. El número calculado de días transcurridos antes de que la tasa de disminución del flujo de permeación alcance el 20 % basándose en el valor de m era de 96 días.

20

El agua tratada por floculación del ejemplo comparativo VI-2 tenía un excelente indicador de permeabilidad de membrana de 1,071 pero sustancialmente los mismos resultados de evaluación de membrana plana que el agua tratada por floculación del ejemplo comparativo VI-3, que se trató con 140 mg/l de PAC solo y tenía un indicador de permeabilidad de membrana de 1,102. Esto se debe a que quedaban en el agua tratada componentes de bajo peso molecular incluyendo un fenol dinuclear.

25

En el ejemplo comparativo VII-2, que incluía la prueba de membrana plana del agua tratada por floculación del ejemplo comparativo VI-4 que implicaba tratamiento por floculación con 140 mg/l de PAC solo, la tasa de disminución del flujo de permeación en suministro de agua continuo durante 10 días era del 14,5 %, y el valor de m era de -0,0273. El número calculado de días transcurridos antes de que la tasa de disminución del flujo de permeación alcance el 20 % basándose en el valor de m era de 102 días.

30

Aunque la presente invención se ha descrito en detalle con referencia a realizaciones particulares, resulta evidente para un experto en la técnica que pueden hacerse diversas modificaciones sin apartarse del alcance de la presente invención.

35

La presente solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa (solicitud de patente japonesa n.º 2009-186348)

presentada el 11 de agosto de 2009 y la solicitud de patente japonesa (solicitud de patente japonesa n.º 2010-081078) presentada el 31 de marzo de 2010.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de tratamiento de agua, que comprende: un procedimiento de tratamiento por floculación de adición de un floculante a agua que va a tratarse; y un procedimiento de tratamiento de separación por membrana de tratamiento de agua tratada por floculación del procedimiento de tratamiento por floculación mediante separación por membrana, en el que el floculante contiene una disolución alcalina de una resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C.
- 10 2. Método de tratamiento de agua según la reivindicación 1, en el que la resina fenólica se produce mediante una reacción de segundo orden de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino en el que se añade un aldehído a una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca, produciéndose la resina fenólica de novolaca mediante una reacción entre un fenol y un aldehído en presencia de un catalizador de ácido.
- 15 3. Método de tratamiento de agua según la reivindicación 1 ó 2, en el que el procedimiento de tratamiento de separación por membrana es un procedimiento de tratamiento de separación por membrana de ósmosis inversa.
- 20 4. Método de tratamiento de agua según la reivindicación 2, en el que la resina fenólica de novolaca producida mediante la reacción entre el fenol y el aldehído en presencia del catalizador de ácido contiene el 3 % en peso o más de un fenol dinuclear y tiene un peso molecular promedio en peso de 2000 o más, y la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene menos del 3 % en peso de un fenol dinuclear.
- 25 5. Método de tratamiento de agua según la reivindicación 4, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 624 o menos.
- 30 6. Método de tratamiento de agua según la reivindicación 4 ó 5, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de más de 624 y 1200 o menos.
- 35 7. Método de tratamiento de agua según la reivindicación 1, en el que la resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C tiene un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno en el intervalo de 5000 a 50 000.
- 40 8. Método de tratamiento de agua según la reivindicación 7, en el que la resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C contiene el 15 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 1000 o menos.
- 45 9. Método de tratamiento de agua según la reivindicación 1 ó 2, en el que el procedimiento de tratamiento por floculación implica la adición del floculante al agua que va a tratarse y la posterior adición de un floculante inorgánico.
- 50 10. Uso de una disolución alcalina de una resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C como floculante de tratamiento de agua.
- 55 11. Uso según la reivindicación 10, en el que la resina fenólica se produce mediante una reacción de segundo orden de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino en el que se añade un aldehído a una disolución alcalina de una resina fenólica de novolaca, produciéndose la resina fenólica de novolaca mediante una reacción entre un fenol y un aldehído en presencia de un catalizador de ácido.
- 60 12. Uso según la reivindicación 11, en el que la resina fenólica de novolaca producida mediante la reacción entre el fenol y el aldehído en presencia del catalizador de ácido contiene el 3 % en peso o más de un fenol dinuclear y tiene un peso molecular promedio en peso de 2000 o más, y la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene menos del 3 % en peso de un fenol dinuclear.
- 65 13. Uso según la reivindicación 12, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 624 o menos.
14. Uso según la reivindicación 12, en el que la resina fenólica producida mediante la reacción de segundo orden de tipo resol contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de más de 624 y 1200 o menos.
15. Uso según una cualquiera de la reivindicación 10 a 14, en el que la resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C tiene un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 5000

a 50 000.

- 5 16. Uso según la reivindicación 15, en el que la resina fenólica que tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C contiene el 15 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 1000 o menos.
- 10 17. Método para producir un floculante de tratamiento de agua, que comprende:  
hacer reaccionar un fenol con un aldehído en presencia de un catalizador de ácido para producir una resina fenólica de novolaca; y  
añadir un aldehído a una disolución alcalina de la resina fenólica de novolaca para realizar una reacción de segundo orden de tipo resol en presencia de un catalizador alcalino, en el que la resina fenólica obtenida mediante esta reacción tiene un punto de fusión en el intervalo de 130 °C a 220 °C.
- 15 18. Método para producir un floculante de tratamiento de agua según la reivindicación 17, en el que el fenol se hace reaccionar con el aldehído en presencia del catalizador de ácido para producir una resina fenólica de novolaca que tiene un contenido en fenol dinuclear del 3 % en peso o más y un peso molecular promedio en peso de 2000 o más, y la reacción de segundo orden de tipo resol se realiza para producir una resina fenólica que tiene un contenido en fenol dinuclear de menos del 3 % en peso.
- 20 19. Método para producir un floculante de tratamiento de agua según la reivindicación 18, en el que la reacción de segundo orden de tipo resol se realiza para producir una resina fenólica que contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de 624 o menos.
- 25 20. Método para producir un floculante de tratamiento de agua según la reivindicación 18 ó 19, en el que la reacción de segundo orden de tipo resol se realiza para producir una resina fenólica que contiene el 10 % en peso o menos de un componente de bajo peso molecular que tiene un peso molecular de más de 624 y 1200 o menos.
- 30

