(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 564 993**

(51) Int. Cl.:

C08F 126/04 (2006.01)
C02F 1/56 (2006.01)
C07C 211/63 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2011** **E 11793581 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.02.2016** **EP 2643364**

(54) Título: **Procedimientos de preparación de nuevos monómeros de sales de amonio cuaternario sin aniones haluro, procedimientos de polimerización a este efecto y procedimientos de uso de los polímeros resultantes**

(30) Prioridad:

22.11.2010 US 951769

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.03.2016

(73) Titular/es:

GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US

(72) Inventor/es:

GULIASHVILI, TAMAZ y
VASCONCELLOS, STEPHEN R.

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 564 993 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

Procedimientos de preparación de nuevos monómeros de sales de amonio cuaternario sin aniones haluro, procedimientos de polimerización a este efecto y procedimientos de uso de los polímeros resultantes

Campo de uso

La presente invención se refiere a un procedimiento de uso de polímeros de sales de amonio cuaternario en los procedimientos de tratamiento de aguas tales como para su uso como floculantes y coagulantes en el tratamiento de aguas.

Antecedentes de la invención

El aclarado de agua es bien conocido en varias industrias. Se han usado diversos medios físicos para retirar partículas dispersas en un volumen de fase líquida. Los ejemplos de técnicas frecuentes de separación de partículas incluyen la filtración, decantación, desalinización, técnicas electroquímicas, centrifugación, flotación y similares. Dichos procedimientos de separación con frecuencia pueden hacerse más eficientes mediante el uso de agentes coagulantes y floculantes.

La coagulación puede definirse como la estabilización de coloides mediante la neutralización de las fuerzas que mantienen a las partículas coloidales dispersas o separadas unas de otras en las aguas residuales. Con frecuencia se usan coagulantes catiónicos para proporcionar cargas eléctricas positivas a las partículas coloidales para neutralizar la carga negativa de las partículas. Como resultado, las partículas chocan para formar partículas más grandes llamadas flóculos. La floculación, por otro lado, se refiere a la acción de tratamientos poliméricos en la formación de puentes entre los flóculos para de este modo formar aglomerados o grumos grandes. Frecuentemente se emplean polímeros aniónicos y catiónicos como floculantes para aglomerar los flóculos de manera que los aglomerados floten y no se asienten. Una vez suspendidos en las aguas residuales, pueden retirarse a través de sedimentación, filtración u otras técnicas de separación.

Se desvelan coagulantes catiónicos empleados frecuentemente tales como los basados en cloruro de polidialildimetilamonio (PDADMAC), por ejemplo, en la Patente de los EE.UU. 3.288.770 y en el documento US2010/0006511A1.

De forma adicional, con frecuencia se usan copolímeros catiónicos tales como los basados en copolímeros de acrilamida con unidades de repetición catiónicas tales como acrilatos de amonio cuaternario, metil cloruro de dimetilaminoetilacrilato (AETAC) o metil cloruro de dimetilaminoetilmetacrilato (METAC).

En las situaciones en las que están presentes restos de sales de amonio cuaternario en polímeros que se emplean como coagulantes catiónicos, el contraión aniónico para el nitrógeno catiónico es con frecuencia un ion cloruro. Estos iones cloruro son corrosivos y cuando se encuentran cantidades excesivas de los mismos en las aguas residuales, puede producirse corrosión de las superficies metálicas en contacto con el agua.

De forma adicional, las peticiones medio ambientales para limitar la cantidad de sólidos disueltos totales (SDT) presentes en los efluentes han ido aumentando a lo largo de los años. Los iones inorgánicos que se miden como parte del vertido de SDT incluyen los iones cloruro. Muchas industrias e instalaciones municipales de aguas residuales deben cumplir entonces con las nuevas normas de SDT; elevando por tanto la preocupación por el contenido de cloruro de dicho vertido. Los SDT también presentan un problema para la reutilización del agua de las aguas residuales tratadas.

La presente invención, como se desvela en las reivindicaciones, proporciona un procedimiento para aclarar agua que comprende añadir a dicha agua un coagulante en la cantidad de 0,25-500 ppm sobre la base de un millón de partes de dicha agua, siendo dicho coagulante acetato de polidialildimetilamonio (PDADMOAC). El agua puede ser agua residual, por ejemplo, las aguas residuales oleosas procedentes de las industrias alimentaria y de bebidas, acerera, automotriz, de transporte, de refinería, farmacéutica, de metales, de papel y pasta, de procesamiento químico y de procesamiento de hidrocarburos. El agua también puede ser agua sin procesar procedente de lagos, arroyos, pozos, estanques y ríos.

Descripción detallada

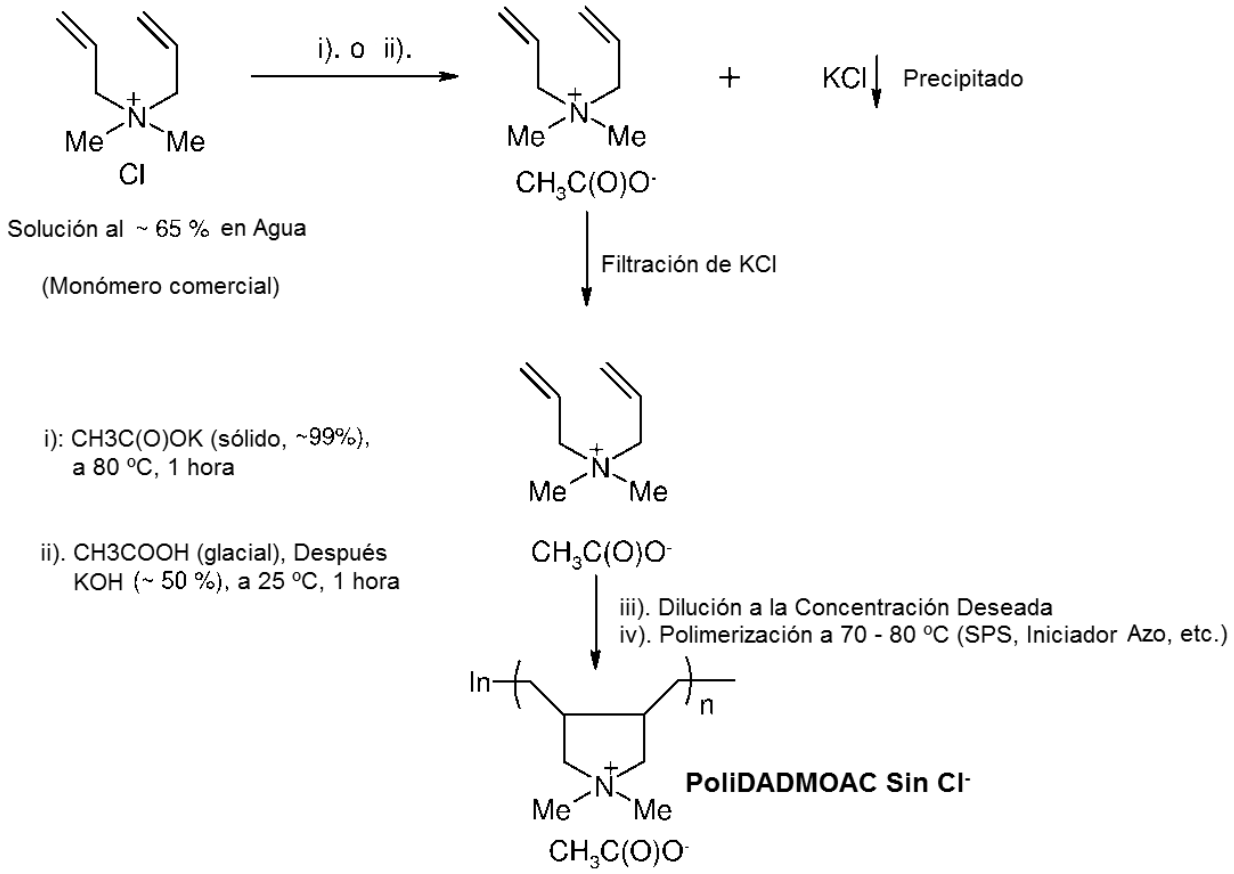
El monómero, acetato de dialildimetilamonio (DADMOAC) se fabrica basándose en la reacción de metátesis entre acetato de potasio y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC). La alta solubilidad del DADMOAC frente al KCl obliga al último compuesto a precipitar en rendimientos cuantitativos. La filtración simple conduce a la formación del monómero, (DADMOAC) y KCl sólido. El monómero puede polimerizarse mediante técnicas conocidas de radicales libres para producir acetato de polidialildimetilamonio (PDADMOAC).

El DADMOAC puede prepararse mediante uno de dos procedimientos similares. El primer procedimiento implica la mezcla del monómero de DADMAC disponible en el mercado (al ~65 %) con acetato de potasio en polvo para conducir a la precipitación cuantitativa de KCl. La filtración simple de la solución resultante produce el monómero de

DADMOAC.

En una vía de síntesis alternativa, el acetato de potasio se prepara mediante la neutralización de la solución de hidróxido de potasio (al ~50 %) mediante ácido acético (al ~99 %). Después, el acetato de potasio resultante se hace reaccionar con la solución de DADMAC (al ~65 %) a temperatura ambiente. Después de aproximadamente dos horas, se efectúa la precipitación completa del KCl. El monómero de DADMOAC se aísla del precipitado mediante filtración simple a presión reducida. En algunos experimentos hasta la fecha, el rendimiento de la solución al ~68 % de DADMOAC es cuantitativo > 98-99 %.

Un procedimiento general para preparar monómeros y polímeros sin Cl^- a partir de DADMAC es como se indica a continuación:



El monómero aislado, o la solución acuosa que contiene dicho monómero, puede polimerizarse mediante técnicas tradicionales de radicales libres, tales como las presentadas en la Patente de los EE.UU. 3.288.770. Por ejemplo, los intervalos de temperatura para la polimerización pueden variar entre aproximadamente 0-100 ºC durante un periodo de desde aproximadamente 1-72 horas. El concentrado de monómero en el medio de reacción puede estar dentro del intervalo del 5-70 %, prefiriéndose concentraciones de entre aproximadamente el 50-70 % en peso.

El agua es el disolvente de reacción generalmente preferido, pero también pueden emplearse otros disolventes tales como metanol, etanol, dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, acetonitrilo, dimetoxietano, etc. Pueden mencionarse a modo de ejemplo concentraciones de catalizador (iniciador) desde aproximadamente el 0,05 % - 5,0 % (sobre la base del peso del monómero) y del 0,1 - 1,0 %.

En cuanto a los iniciadores que pueden emplearse, pueden usarse iniciadores de peróxido tales como peróxido de dicumilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetilo y peróxido de benzoílo. También son eficaces los iniciadores a base de azo tales como azoisobutironitrilo y también pueden mencionarse los iniciadores de persulfato tales como persulfato de sodio o potasio.

El uso de un agente de metátesis que aporta aniones tal como acetato de potasio para sintetizar el monómero cuantitativo sin aniones Cl^- proporciona una vía de reacción simple y directa. Como es sabido en la técnica, la metátesis se refiere a un procedimiento molecular que implica el intercambio de enlaces entre dos especies químicas que reaccionan, lo que da como resultado la creación de productos con afinidades de enlace similares o idénticas. En el presente documento, la reacción de metátesis se produce entre el anión Cl^- y el anión sustituto tal

como el ion acetato del acetato de potasio. En la reacción, el acetato reemplaza o sustituye el ion Cl asociado al compuesto de nitrógeno cuaternario. El KCl resultante precipita en el medio de reacción.

Como se usa en el presente documento, la frase "agente de metátesis que aporta aniones" se refiere a un compuesto en el que la porción aniónica del mismo sustituirá o reemplazará el ion Cl^- del resto de amonio cuaternario.

El acetato de polidialildimetilamonio (PDADMOAC) polímero producido a partir de los monómeros de sales de amonio cuaternario sin cloruros puede emplearse como un coagulante para tratar aguas residuales. A este respecto, el polímero se suministra en una cantidad de desde 0,25-500 ppm; 0,25-100 ppm; 0,5-75 ppm, o desde 1-50 ppm a las aguas residuales sobre la base de un millón de partes de dichas aguas residuales. Las aguas residuales son generalmente aguas residuales primarias o secundarias incluyendo las aguas residuales oleosas procedentes de las industrias alimentaria y de bebidas, acerera, automotriz, de transporte, de refinería, farmacéutica, de metales, de pasta y papel, de procesamiento químico o de procesamiento de hidrocarburos. El polímero también puede suministrarse en el intervalo de dosificación de 0,25-500 ppm para aclarar el agua sin procesar de ríos, lagos, estanques, arroyos, pozos y acuíferos.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Preparación del monómero de acetato de dialildimetilamonio (DADMOAC) - Protocolo A

Se mezclaron 200 g (0,804 mol) de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC) al ~65 % disponible en el mercado y 79,49 g de acetato de potasio (0,806 mol) (al ~99,5 %) en un matraz de reacción química. La mezcla heterogénea se calentó a aproximadamente 80 ºC mientras se agitó durante al menos 60 minutos. Después, la mezcla de reacción resultante se enfrió a 25 ºC y después de 120 minutos, la mezcla de reacción se filtró a presión reducida a 25 ºC.

El precipitado de KCl se filtró de la mezcla de reacción quedando aproximadamente 217,1 g de DADMOAC en el agua de la solución estando presente el DADMOAC en una cantidad de solución al ~68 % en agua dando como resultado aproximadamente 148,8 g (~0,804 moles) de DADMOAC. El rendimiento de DADMOAC fue aproximadamente del 99 %. Se separaron 60,2 g de KCl de la mezcla de reacción (teórico ~59,8 g).

Se añadieron 30 g de agua desionizada a la solución acuosa de DADMOAC para suprimir la solución a DADMOAC activo aproximadamente al 60 %. El pH de esta solución al 60 % fue aproximadamente de 8,34 (25 ºC).

Ejemplo 2 – Preparación del monómero de DADMOAC - Protocolo B

Se cargaron 192,9 de solución de DADMAC (al ~67,6 %) (0,804) moles y 48,7 g (0,804 mol) de ácido acético glacial en un matraz de reacción y se agitaron a 25 ºC. En un matraz separado, se mezclaron 51,80 g (0,804 mol) de microgránulos de KOH (al ~86,9 %) con 48,2 g de agua desionizada. El primer matraz de reacción que contenía DADMAC y ácido acético glacial se enfrió a aproximadamente 15-20 ºC.

La solución de KOH del segundo matraz se añadió al primer matraz a lo largo de un periodo de aproximadamente 120 minutos, sometiendo la mezcla de reacción resultante en el primer matraz a agitación intensa. La temperatura de la mezcla de reacción del primer matraz se controló cuidadosamente para no exceder de 80 ºC. Tras la finalización de la adición de la solución de KOH al primer matraz, esta mezcla de reacción después se calentó a aproximadamente 90-100 ºC para evaporar 62,7 g de agua. Después, la mezcla de reacción se enfrió a 25 ºC y se dejó reposar a esta temperatura durante 120 minutos. Después, la mezcla de reacción se filtró a presión reducida para retirar el KCl. El rendimiento de sal de KCl después del secado fue de ~60,39 (teórico 59,9 g) y el rendimiento de la solución de DADMAOC fue aproximadamente de 217,7 g, el ~99 % (teórico ~218,4 g). La solución de DADMOAC resultante tenía un pH de aproximadamente 8,95 (25 ºC) y la concentración de DADMOAC activo en solución fue del ~60 % en agua. Se añadieron 29 g de agua desionizada a la solución de DADMOAC para diluir la solución a una concentración de activos de DADMOAC del 60 %. El pH de esta solución al 60 % fue de ~8,29 (25 ºC).

Ejemplo 3 - Polimerización Radicalaria del Monómero de DADMOAC (al ~60 % en agua), usando Iniciador de Persulfato de Potasio

Una solución acuosa que contenía 115 g de monómero de DADMOAC (solución al 60 %) se cargó en un reactor en condiciones de agitación. La solución se calentó a 80 ºC y se enfrió a chorro con nitrógeno durante 20-30 minutos. Se disolvió persulfato de potasio (SPS) (0,5 g) en 2,0 g de agua desionizada para formar una solución de iniciador. La solución de iniciador se suministró a la solución de DADMOAC durante 120 minutos a 120 ºC.

La agitación de la solución de reacción continuó durante 60 minutos a 80 ºC. Después de la adición del iniciador, se preparó una descarga de 1,1 g de SPS y 3,0 g de agua desionizada, se mezcló y se enfrió a chorro con nitrógeno durante 2-3 minutos. Después, esta descarga adicional de iniciador se suministró por descarga a la mezcla de reacción para polimerizar el monómero residual. La mezcla de reacción se calentó a 85 ºC y se mantuvo en agitación a esta temperatura durante 90 minutos. Después de que esta reacción se completara, la reacción se enfrió a 25 ºC. Se añadieron 54,0 g de agua desionizada para diluir y, después, la mezcla de reacción se agitó durante 30

minutos adicionales.

Se obtuvo la solución de polímero resultante:

pH = 6,61 (25 ºC)
Sólidos = 44,25 %
Viscosidad = 1600 cps (LV3, 30 rpm a 25 ºC)
Pm (CPG) = 48.600
Pm/Pn (CPG) = 4,05

Pm (peso molecular) y Pn (peso molecular promedio en número) se determinan mediante CPG usando una calibración sobre la base de los estándares limitados de Pm/Pn del óxido de polietileno.

Ejemplo 4 - Polimerización Radicalaria del Monómero de DADMOAC (al ~55 % en agua) – Iniciador de SPS

Una solución acuosa que contenía 125 g de monómero de DADMOACA (solución al 55 %) se cargó en un reactor en condiciones de agitación. La solución se calentó a 80 ºC y se enfrió a chorro con nitrógeno durante 20-30 minutos. Se disolvió SPS (0,75 g) en agua desionizada (2,09) para proporcionar una solución de iniciador. Esta solución de iniciador se suministró a la solución de DADMOAC durante un periodo de 120 minutos mientras la mezcla de reacción se mantenía a 120 ºC con una agitación continua. Después de que la adición de iniciador terminara, la mezcla de reacción se agitó durante 60 minutos adicionales a 80 ºC. Se preparó una descarga de agotamiento de solución de iniciador mediante la mezcla de 1,5 g de SPS en 3,5 g de agua desionizada en condiciones de enfriado a chorro con nitrógeno durante 2-3 minutos. Este iniciador de descarga de agotamiento se añadió a la mezcla de reacción, calentándose la mezcla de reacción a 85 ºC, con agitación, durante 90 minutos. Después de que la reacción terminara, la mezcla de reacción se enfrió a 25 ºC. Se añadió agua de dilución en una cantidad de 40,0 g, desionizada, mientras la mezcla se agitaba durante 30 minutos adicionales.

Se obtuvo la solución de polímero resultante:

pH = 6,45 (25 ºC)
Sólidos = 43,50 %
Viscosidad = 1200 cps (LV3, 30 rpm a 25 ºC)
Pm (CPG) = 39.000
Pm/Pn (GPC) = 3,98

Pm (peso molecular) y Pn (peso molecular promedio en número) se determinan mediante CPG usando una calibración sobre la base de los estándares limitados de Pm/Pn del óxido de polietileno.

Ejemplo 5

Para demostrar la eficacia de los polímeros de DADMOAC en la reducción de la turbidez en aguas residuales de muestra, se realizaron los siguientes ensayos.

Se realizaron ensayos de coagulación - floculación para evaluar la eficacia en el aclarado del agua de los coagulantes. Se llenaron vasos de precipitados de 600 ml con las aguas residuales de muestra. Después, se añadió la dosificación de coagulante deseada a cada vaso de precipitados agitándose los vasos de precipitados con paletas a 100 rpm primero y después a 35 rpm durante un tiempo de agitación total de 7 minutos. Los vasos de precipitados se dejaron asentar durante 5 y, después, se retiraron 30 ml de sobrenadante de cada vaso de precipitados por medio de una jeringa. Después, las muestras de sobrenadante se midieron con un Turbidímetro HACH 2100 AN ajustado en el modo de medición NTU (unidad de turbidez nefelométrica).

Los resultados se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1

Ensayos de Coagulación – Floculación Convencionales de Agua de Río de LNVA Convencional
NTU en bruto = 93
pH = 7 (+ 1-0,2)

Tratamiento	Activo en ppm										
	0	1	2	3	4	5	6	7	1 8	9	10
C-1	93	53,3	47,2	16,1	4,47	2,71	3,53	-	4,76	-	5,77
A-1	93	64,8	62	23,4	3,88	2,47	3,02	-	4,50	-	6,29
A-2	93	71	52,2	15,6	5,81	3,32	3,26	-	5,46	-	6,03

(continuación)

Tratamiento	Activo en ppm										
	0	1	2	3	4	5	6	7	1 8	9	10
A-3	93	79,2	71,2	27,1	19,6	5,45	3,98	-	3,32	-	4,37

C-1 = poliDADMAC
A-1 = poliDADMOAC - fabricado de acuerdo con el Ejemplo 4; peso molecular 39.100 Pm/Pn = 3,98
A-2 = poliDADMOAC - fabricado de acuerdo con el Ejemplo 3; peso molecular 48.600 Pm/Pn 4,05
A-3 = poliDADMOAC - fabricado de acuerdo con el Ejemplo 3, excepto porque el tiempo de suministro del iniciador fue de 90 minutos, Pm = 44.900 Pm/Pn 3,90

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para aclarar agua que comprende añadir a dicha agua un coagulante en la cantidad de 0,25-500 ppm en base a un millón de partes de dicha agua, siendo dicho coagulante acetato de polidialildimetilamonio (PDADMOAC) preparado usando un monómero de acetato de dialildimetilamonio (DADMOAC) formado:

haciendo reaccionar cloruro de dialildimetilamonio y un agente de metátesis que aporte aniones en una solución acuosa para dar un precipitado y un anión de dialildimetilamonio y retirando dicho precipitado de dicha solución;

en el que dicho agente de metátesis que aporta aniones es acetato de potasio y dicho precipitado es KCl.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, el que dicha agua es agua sin procesar y sin tratar de un lago, río, estanque, arroyo o acuífero o es agua residual.

3. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que se añaden 0,5-75 ppm de dicho PDADMOAC a dicha agua residual.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, en el que se añade 1-50 ppm de dicho PDADMOAC a dicha agua residual.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha agua residual es agua residual oleosa procedente de las industrias alimentaria y de bebidas, acerería, automotriz, de transporte, de refinería, farmacéutica, de metales, de papel y pasta, de procesamiento químico y de procesamiento de hidrocarburos.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicho PDADMOAC tiene un peso molecular de entre 5.000 y 2.000.000.