

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 310**

51 Int. Cl.:

C02F 1/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012 PCT/US2012/070917**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13106186**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12812485 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019 EP 2802537**

54 Título: **Coagulantes de lignina-amina libres de formaldehído**

30 Prioridad:

13.01.2012 US 201213350049

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

10.02.2020

73 Titular/es:

**BL TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)
5951 Clearwater Drive
Minnetonka, MN 55341, US**

72 Inventor/es:

**DONG, HONGCHEN;
PENG, WENQING y
LEWIS, LARRY, NEIL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 741 310 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

Coagulantes de lignina-amina libres de formaldehído

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a composiciones químicas para clarificar corrientes acuosas.

10 **Antecedentes de la invención**

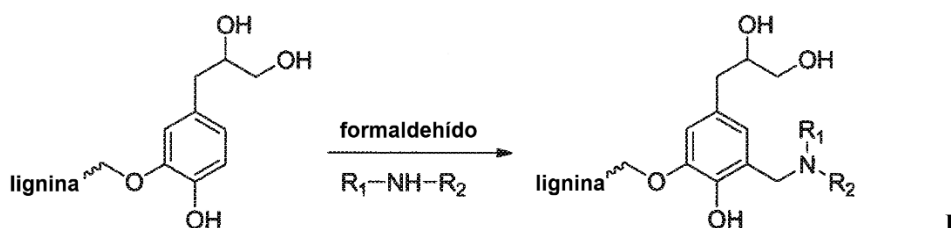
10

Los coagulantes se usan para clarificar aguas residuales industriales que tienen alta turbidez. Los coagulantes orgánicos han recibido una considerable atención como reemplazo de los coagulantes inorgánicos (por ejemplo, sulfato de aluminio, cloruro de polialuminio y cloruro férrico). Aunque los coagulantes inorgánicos son menos costosos, también son menos eficientes y resultan en un mayor volumen de lodo que necesita tratamiento adicional. La Patente de Estados Unidos N.º 4,155,847 divulga coagulantes catiónicos que son polímeros solubles en agua fabricados a partir de policondensación de epihalohidrina y aminas. Las Patentes de Estados Unidos N.º 3,784,493, 3,912,706, 4,017,419, 4,017,475, 4,455,257, 4,739,040 y 4,775,744 describen los productos de reacción de Mannich de materiales basados en lignina con aminas (incluyendo monoaminas y poliaminas) y pueden caracterizarse como en la Reacción I:

15

20

25



30

en la que R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, metilos, etilos, alquilos, alquilos sustituidos con hidroxilo y alquilos sustituidos con alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono; los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo lineales o ramificados; o un anillo cicloalquilo. La lignina puede ser unidades repetitivas de una lignina Kraft o lignosulfonato de madera blanda o dura. Los grupos funcionales en estas ligninas incluyen, pero no se limitan a, hidrógeno, grupos alquilo que son lineales o ramificados, o anillos cicloalquilo, por ejemplo, grupos fenólicos, hidroxilo, metoxilo, carboxilo, catecol y sulfonato. Una descripción técnica más completa de las ligninas se puede encontrar en Lebo, S. E., Gargulak, J. D. y McNally, T. J. 2001. Lignin. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons.

35

40

Las lignina-aminas catiónicas resultantes son útiles como coagulantes, así como agentes de control de sedimentación, tensioactivos, agentes volumétricos para resinas. El formaldehído, sin embargo, fue identificado recientemente como carcinógeno. Por lo tanto, aún existe la necesidad de procesos catiónicos de producción de lignina-amina que no utilicen formaldehído.

45

Breve descripción de la invención

50

Se ha desarrollado un enfoque novedoso para producir lignina-aminas. Este enfoque no implica formaldehído y es amigable con el medio ambiente. En la presente memoria descriptiva, se divulga un procedimiento para fabricar lignina-aminas mediante la adición de Michael. El procedimiento comprende proporcionar una lignina; luego hacer reaccionar la lignina con un modificador para crear una lignina modificada; y luego hacer reaccionar la lignina modificada con una amina para formar una lignina-amina. En otra realización, el modificador comprende un acrilato. En otra realización, el acrilato comprende metacrililo o cloruro de acrililo. En otra realización, la amina comprende una amina primaria o una amina secundaria. En otra realización adicional, la amina se selecciona del grupo que consiste en piperadina, piperazina, pirrolidina, morfolina, 1-(2-aminoetil)piperazina, bencilamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, polietilenimina, dimetilamina y dietilamina.

55

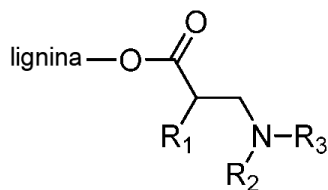
60

También se divulga un procedimiento para coagular materiales suspendidos en una corriente de agua. El procedimiento comprende proporcionar una corriente de agua y poner en contacto los materiales suspendidos en la corriente de agua con al menos una lignina-amina. En otra realización, la lignina amina utilizada comprende una lignina-dietilamina.

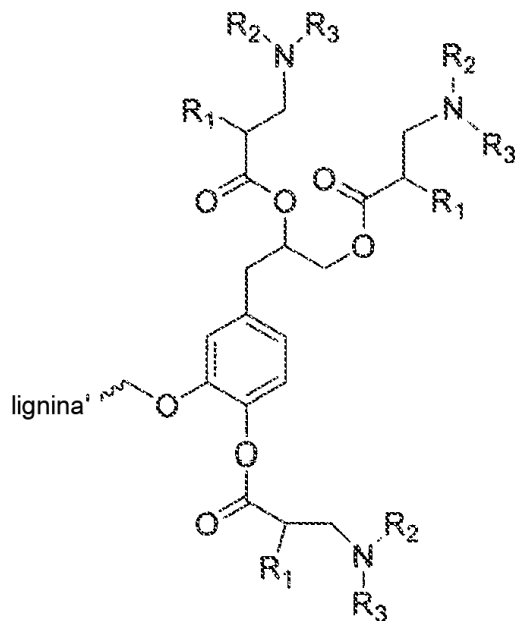
65

En otra realización, la lignina-amina se agrega a la corriente de agua de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 100 ppm en volumen de dicha corriente de agua. Opcionalmente, la lignina-amina se agrega a aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 60 ppm en volumen de la corriente de agua. En otra realización adicional, la lignina-amina se agrega a aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 40 ppm en volumen de la corriente de agua.

La invención se dirige a una lignina-amina que tiene la Fórmula II o III:



II



III

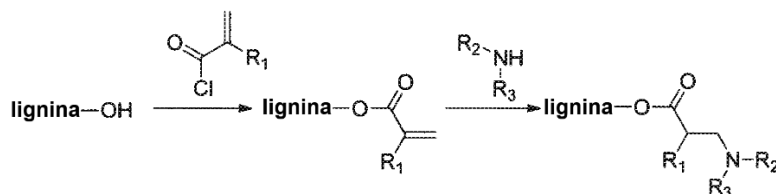
35 en las que R₁, R₂, R₃ pueden ser iguales o diferentes y seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, metilos, etilos, alquilos, alquilos sustituidos con hidroxilo y alquilos sustituidos con alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono; los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo lineales o ramificados; o un anillo cicloalquilo.

40 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es un gráfico de resonancia magnética nuclear del Ejemplo 1.
La Figura 2 es un gráfico de resonancia magnética nuclear del Ejemplo 2.

45 **Descripción detallada de las realizaciones a modo de ejemplo**

Las lignina-aminas catiónicas libres de formaldehído tienen menos impacto ambiental que las lignina-aminas catiónicas fabricadas con formaldehído. Las lignina-aminas libres de formaldehído cumplirán con las regulaciones de descarga cada vez más estrictas. Un enfoque sintético novedoso para preparar lignina-aminas mediante la adición de Michael de lignina modificada con acrilato con aminas y puede caracterizarse como en la Reacción IV:



IV

60 en la que R₁, R₂, R₃ pueden ser iguales o diferentes y seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, metilos, etilos, alquilos, alquilos sustituidos con hidroxilo y alquilos sustituidos con alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono; los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo lineales o ramificados; o un anillo cicloalquilo.

65 La lignina puede ser unidades repetitivas de una lignina Kraft o lignosulfonato de madera blanda o dura. Los grupos funcionales en estas ligninas incluyen, pero no se limitan a, hidrógeno, grupos alquilo que son lineales o ramificados, o anillos cicloalquilo, por ejemplo, grupos fenólicos, hidroxilo, metoxilo, carboxilo, catecol y sulfonato.

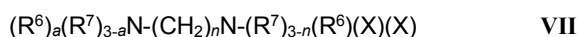
Este enfoque novedoso no implica formaldehído y es amigable con el medio ambiente. Como se muestra anteriormente, la lignina se modifica con un modificador que incluye un grupo funcional acilo. Los compuestos que contienen acilo adecuados incluyen, pero sin limitación, metacrililo y cloruro de acrililo. La lignina modificada se hace reaccionar luego con una amina. Tanto las monoaminas como las poliaminas son adecuadas para la adición de Michael, incluidas, entre otras, aminas primarias y secundarias alifáticas, aminas secundarias cíclicas, como piperadina, piperazina, pirrolidina, morfolina, 1-(2-aminoetil)piperazina, bencilamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, polietilenimina, dimetilamina y dietilamina.

El contenido de hidróxido de la lignina es variable, por lo tanto, los moles del modificador utilizado en la reacción pueden variar en función de la cantidad medida de hidróxido para una lignina particular. En otra realización, los moles de amina usados en la adición de Michael son iguales o ligeramente mayores que la cantidad medida de grupos funcionales modificadores para una lignina modificada particular.

Para facilitar la reacción en la etapa de modificación, la lignina se puede disolver en un solvente, tal como un solvente aprótico polar. Los solventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, dimetilformamida, tetrahidrofurano, acetona, N-metil-2-pirrolidona, piridina, dimetilsulfóxido o agua. Después de la modificación, la lignina modificada puede precipitarse agregando etanol, agua, metanol o isopropanol.

Para facilitar la reacción en la etapa de adición de Michael, la lignina modificada se puede disolver en un solvente, tal como un solvente aprótico polar. Los solventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, dimetilformamida, tetrahidrofurano, acetona, N-metil-2-pirrolidona, dimetilsulfóxido o metanol.

Como alternativa, la reacción se puede llevar a cabo en agua con un catalizador de transferencia de fase (CTF) seleccionado del grupo que consiste en las Fórmulas V, VI y VII:



en las que R^4 se selecciona del mismo o diferente grupo alquilo $C_{(3-10)}$; R^5 es un grupo alquilo $C_{(1-3)}$; R^6 se selecciona del mismo o diferente grupo alquilo $C_{(1-2)}$; R^7 se selecciona del mismo o diferente grupo alquilo $C_{(3-10)}$; Q es un átomo de nitrógeno o fósforo; X puede ser un átomo de halógeno o un grupo $-OR^8$ en la que R^8 se selecciona del grupo que consiste en H, grupo alquilo $C_{(1-18)}$ o grupo arilo $C_{(6-18)}$; n puede ser 4 a 6; y a puede ser 0 a 1.

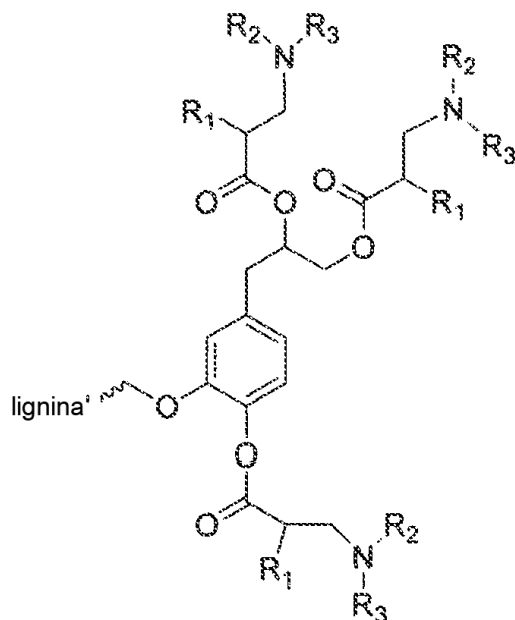
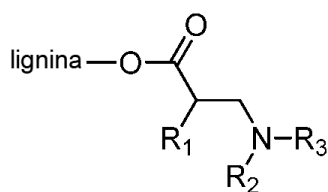
Después de la adición de Michael, la lignina-amina se puede precipitar agregando acetona, o una mezcla de acetona y hexano, o éter dietílico, produciendo una lignina-dietil amina. La lignina-dietilamina se hace soluble en agua al agregar una solución acuosa de ácido clorhídrico al 10% en peso para formar una sal de clorhidrato. La estabilidad se puede mejorar ajustando el pH a aproximadamente 7 o menor.

En una realización, se divulga un procedimiento para preparar lignina-aminas mediante la adición de Michael. El procedimiento comprende proporcionar una lignina; luego hacer reaccionar la lignina con un acrilato para crear una lignina modificada; y luego hacer reaccionar la lignina modificada con una amina para formar una lignina-amina. En otra realización, el acrilato comprende metacrililo o cloruro de acrililo. En otra realización, la amina comprende una amina primaria o una amina secundaria. En otra realización adicional, la amina se selecciona del grupo que consiste en piperadina, piperazina, pirrolidina, morfolina, 1-(2-aminoetil)piperazina, bencilamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, polietilenimina, dimetilamina y dietilamina.

En la presente memoria descriptiva también se divulga un procedimiento para coagular materiales suspendidos en una corriente de agua. El procedimiento comprende proporcionar una corriente de agua y poner en contacto los materiales suspendidos en la corriente de agua con al menos una lignina-amina. En otra realización, la lignina amina utilizada comprende una lignina-dietilamina.

En otra realización, la lignina-amina se agrega a la corriente de agua de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 100 ppm en volumen de dicha corriente de agua. Opcionalmente, la lignina-amina se agrega a aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 60 ppm en volumen de la corriente de agua. En otra realización adicional, la lignina-amina se agrega a aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 40 ppm en volumen de la corriente de agua.

En otra realización, se describe una lignina-amina que tiene la Fórmula II o III:



35 en las que R₁, R₂, R₃ pueden ser iguales o diferentes y seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, metilos, etilos, alquilos, alquilos sustituidos con hidroxilo y alquilos sustituidos con alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono; los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo lineales o ramificados o un anillo cicloalquilo.

Ejemplos

40 **Ejemplo 1.** Se disolvió lignina Kraft alcalina (15 g) en 50 ml de dimetilformamida (DMF) en un matraz de vidrio con un agitador magnético. Luego se añadió trietilamina (11,86 ml, 85,0 mmol) a la mezcla que luego se sumergió en un baño de agua con hielo. Se añadió lentamente cloruro de acrilato (6,47 ml, 80,0 mmol) a la mezcla de lignina a 0 °C durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla de reacción se mantuvo a 0 °C durante 1 hora. La mezcla de reacción se llevó a temperatura ambiente durante la noche. La solución se filtró al vacío para eliminar la sal de trietilamina. El filtrado se colocó en 600 ml de isopropanol para formar precipitados amarillos. Los precipitados amarillos se filtraron y se lavaron con isopropanol varias veces, produciendo aproximadamente 14,5 g (rendimiento = 97%) de lignina modificada con acrilato.

50 La lignina modificada con acrilato en el Ejemplo 1 se caracterizó usando resonancia magnética nuclear (¹H RMN en d₆-DMSO) y se muestra en la Figura 1) Como se puede apreciar en la Figura 1, los dos picos pequeños a 6,1 y 6,5 ppm corresponden a tres protones de dobles enlaces en los grupos de acrilato, lo que indica que la lignina se modificó con grupos de acrilato.

55 **Ejemplo 2.** La lignina modificada con acrilato (2,0 g) preparada en el Ejemplo 1 se mezcló con 20 ml de dimetilsulfóxido (DMSO) en un matraz de vidrio con un agitador magnético. Se añadió dietilamina (0,62 ml, 6,0 mmol). La mezcla se agitó a 40 °C durante la noche. El producto se precipitó en éter dietílico y se lavó dos veces con éter dietílico. El sólido marrón oscuro resultante se secó al vacío, produciendo aproximadamente 2,10 g de lignina-dietilamina. Luego se añadió lentamente solución acuosa de ácido clorhídrico (10% en peso) a la suspensión acuosa de lignina-dietilamina hasta que el sólido de lignina fue completamente soluble en agua debido a la formación de sal de clorhidrato. Por último, el pH de la solución se ajustó a 6 para la reserva.

60 La lignina-dietilamina en el Ejemplo 2 se caracterizó usando resonancia magnética nuclear (¹H RMN en d₆-DMSO) y se muestra en la Figura 2. Como se puede apreciar en la Figura 2, los picos de doble enlace a 6,1 y 6,5 ppm desaparecieron, lo que indica que los grupos acrilato reaccionaron con la amina. Los nuevos picos a 1,0, 2,5 y 2,8 ppm corresponden a los protones de los grupos alquilo en la dietilamina y el grupo etileno formado durante la adición de Michael.

Se probó la eficacia de la coagulación de la lignina-dietilamina preparada en el Ejemplo 2. Se usó un producto comercial de tanino/monoetanolamina/formaldehído, PC2700, como muestra de referencia para evaluar el rendimiento de la lignina-dietilamina. Las pruebas de coagulación se realizaron con agua de río sintética que contenía agua destilada, productos químicos de grado reactivo (CaCO_3 y MgCO_3), arcillas naturales y ácido húmico. El procedimiento utilizado fue una prueba de jarra estándar diseñada para simular el funcionamiento de un clarificador de tratamiento de agua típico. El procedimiento de prueba consistió en: agregar el tratamiento al agua sintética del río en varias dosis; mezclar el agua tratada a 100 rpm durante 30 segundos y a 30 rpm durante 5 minutos; y permitir que los sólidos formados en el agua se asienten. La turbidez del agua sobrenadante producida por cada tratamiento se midió usando un nefelómetro. Los resultados de la prueba se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Pruebas de turbidez para ligninas catiónicas (turbidez más baja (NTU) a dosis activas en ppm)

dosis	0 ppm	20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm
PC2700	80,0	29,6	2,20	1,39	2,34	6,30
lignina-dietilamina	80,0	8,51	2,06	4,41		22,7

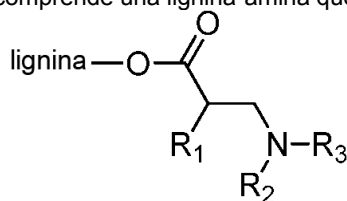
En base en los resultados de rendimiento resumidos en la Tabla 1, la lignina-dietilamina exhibe un rendimiento de coagulación comparable a PC2700. Especialmente a 20 ppm, la turbidez del agua tratada con lignina-dietilamina es más de 2 veces menor que la tratada con PC2700, lo que indica que la nueva lignina-amina fabricada por medio de la adición de Michael es una alternativa prometedora de los condensados de lignina/formaldehído/amina.

La presente descripción escrita usa ejemplos para divulgar la invención, incluyendo el mejor modo, y también para permitir que cualquier persona experta en la técnica pueda llevar a cabo la invención, incluyendo la fabricación y uso de cualquier dispositivo o sistema y la realización de cualquier procedimiento incorporado. Por ejemplo, la cantidad de lignina-amina requerida para coagular efectivamente cualquier corriente de agua variará dependiendo de la corriente de agua particular y las condiciones del entorno o los requisitos del proceso. El alcance patentable de la invención se encuentra definido por las reivindicaciones, y puede incluir otros ejemplos que se les ocurran a los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Una composición coagulante que comprende una lignina-amina que tiene la fórmula:

5



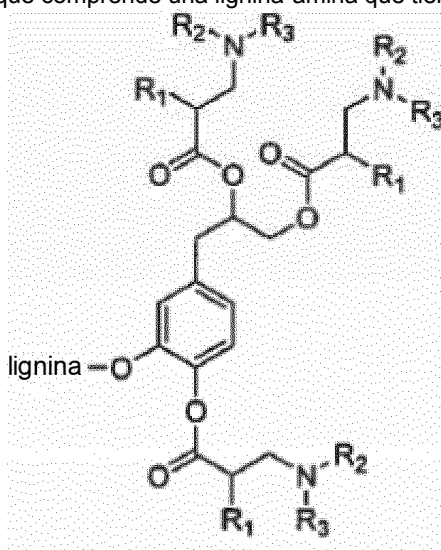
10

en la que R₁, R₂, R₃ pueden ser iguales o diferentes y seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, metilos, etilos, alquilos, alquilos sustituidos con hidroxilo y alquilos sustituidos con alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono; los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo lineales o ramificados o un anillo cicloalquilo, por lo que dicha composición, cuando se agrega a una corriente de agua, coagula partículas suspendidas en la misma.

15

2. Una composición coagulante que comprende una lignina-amina que tiene la fórmula:

20



25

30

35

en la que R₁, R₂, R₃ pueden ser iguales o diferentes y seleccionarse del grupo que consiste en hidrógeno, metilos, etilos, alquilos, alquilos sustituidos con hidroxilo y alquilos sustituidos con alcoxi de 1 a 20 átomos de carbono; los grupos alquilo pueden ser grupos alquilo lineales o ramificados o un anillo cicloalquilo, por lo que dicha composición, cuando se agrega a una corriente de agua, coagula partículas suspendidas en la misma.

40

3. La composición coagulante según la reivindicación 1, en la que R₁ = H y R₂ y R₃ son ambos etilo.
4. La composición coagulante según la reivindicación 3, en la que dicha composición contiene 10% en peso de ácido clorhídrico con el fin de formar una sal de clorhidrato que es soluble en agua.
5. La composición coagulante según la reivindicación 4, en la que dicha composición está presente en una solución acuosa que tiene un pH de aproximadamente 7 o menor.
6. La composición coagulante según la reivindicación 1, en la que dicha composición carece de formaldehído.

55

60

65

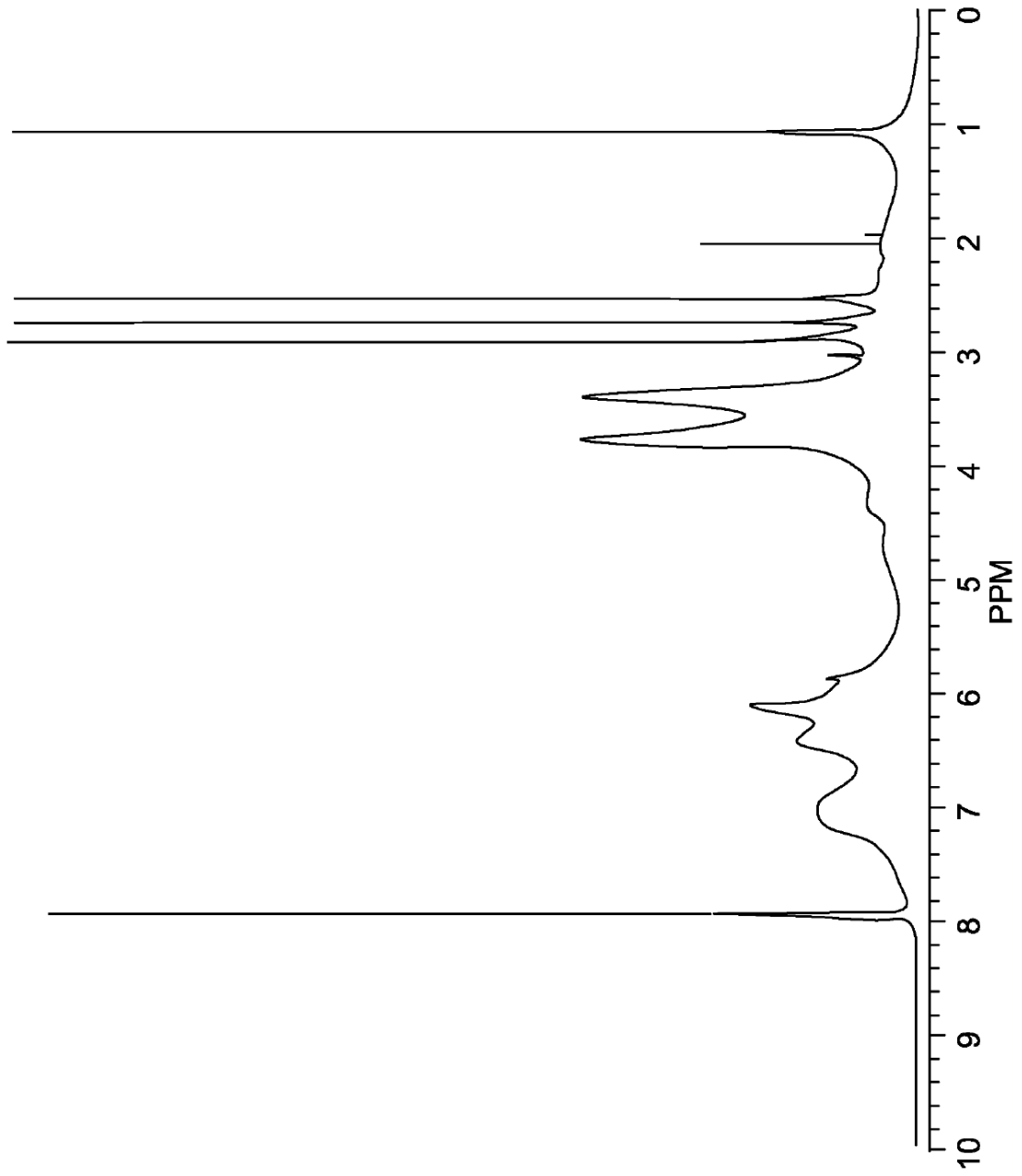


FIG. 1

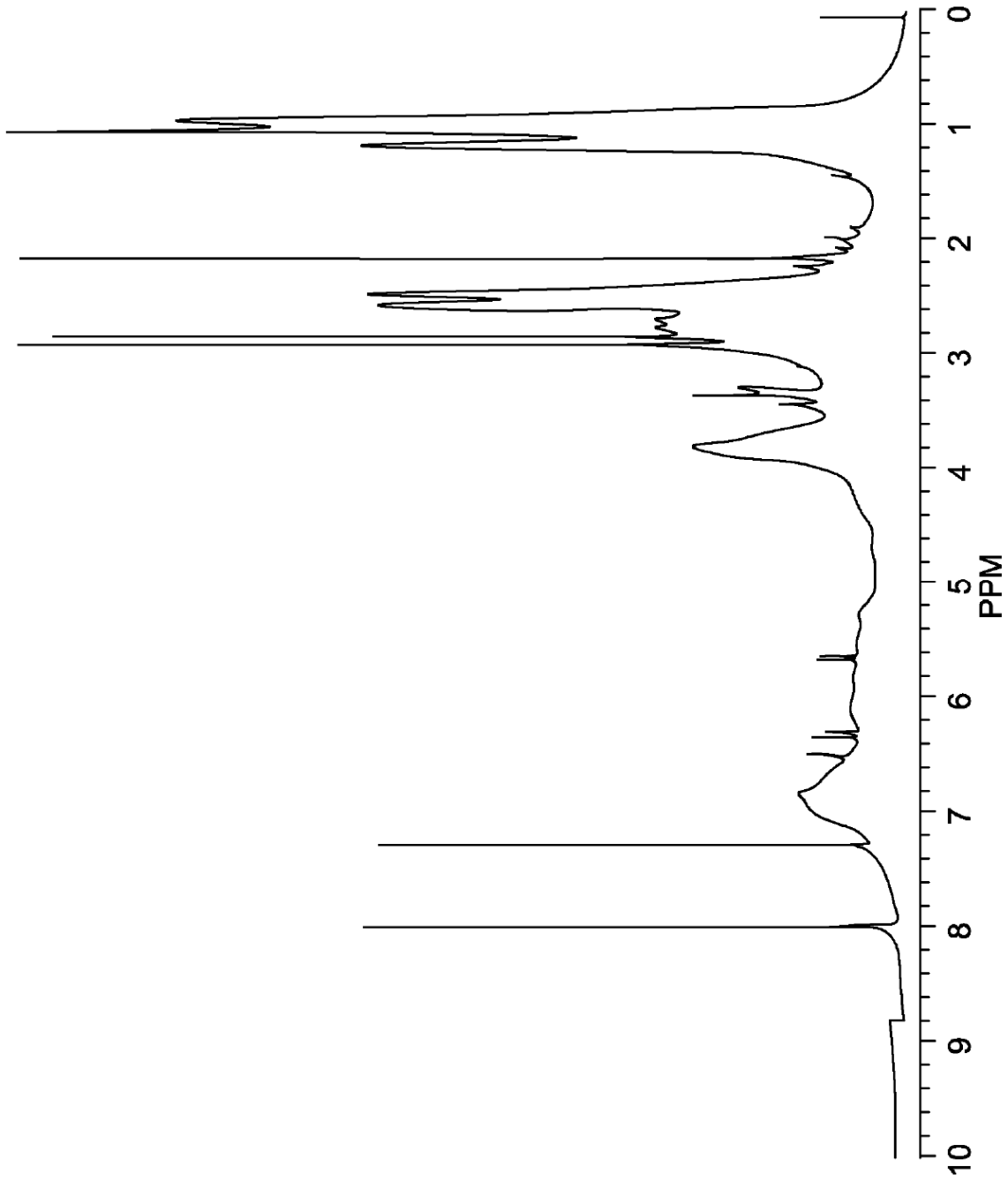


FIG. 2