

417410



417410

P.- 54.837

Case 2301

F.C 30-6-75

Int. Cl.: C08G

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en ESPAÑA

Por VEINTE años

a nombre de NALCO CHEMICAL COMPANY

entidad norteamericana

establecida en 180 North Michigan Avenue, Chicago,

Illinois, Estados Unidos de América.

por: "UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE
DIMETILAMINA-EPICLORHIDRINA-AMONIACO

(Clase Internacional C08g)

20-8-73

- 1 -

417410



Esta invención se refiere a un método para la preparación de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoniaco el cual tiene una alta resistencia al cloro. El polímero de esta invención se usa para la floculación de materia en suspensión en medios acuosos. Los usos típicos del polímero de esta invención son, clarificación de aguas, control de la contaminación, aplicaciones en minería y la industria del papel para la retención y los equipos auxiliares de reforzamiento en húmedo y en seco.

Tanto los deshechos industriales como los de agua residuales contienen sólidos en suspensión los cuales se deben separar antes de que estos líquidos sean adecuados para verterlos en los lagos y océanos o, alternativamente para aplicaciones industriales y potables. Los tipos de deshechos, y la naturaleza y concentración de los sólidos en suspensión varían grandemente. Un método común para la separación de sólidos en suspensión de diferentes tipos de deshechos es mediante el proceso químico bien conocido de la coagulación. En lo fundamental, un método de coagulación, comprende usualmente la adición a la solución acuosa que ha de ser tratada de ciertos productos químicos conocidos como coagulantes, mezcla del aditivo químico y el líquido acuoso con lo cual tiene lugar la formación de grumos, y la subsiguiente separación de estos grumos por una variedad de métodos. El último paso se puede efectuar por medios químicos de separación o simplemente permitiendo tra-



bajar a la fuerza de gravedad sobre los sólidos aglomerados con lo cual se crea una capa de lodo separable.

Los desechos industriales existen en una amplia variedad de tipos diferentes. Los desechos de operaciones industriales tales como la fabricación del papel, el refino del petróleo, la recuperación secundaria del petróleo por inundación de agua, instalaciones hidroeléctricas, operaciones de energía atómica, revestimiento de metales, instalaciones de calderas y semejantes se deben liberar de la materia en suspensión para evitar la formación indebida de contaminación de lagos y ríos. Los desechos industriales típicos son aguas ácidas de minas, aguas del lavado del carbón, aguas de deshecho de pasta de papel, lodos arcillosos de las soluciones acuosas resultantes del beneficio del uranio, potasa, aluminio y otros minerales mediante procesos hidrometalúrgicos, suspensiones de carbonato de calcio y otras suspensiones de sólidos finamente divididos en agua que resultan de procesos industriales tales como la minería, el lavado y semejantes.

Como se menciona anteriormente un uso adicional para el polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco es en la coagulación de aguas residuales. Estas suspensiones son varios tipos de desechos de aguas residuales que normalmente se recogen en instalaciones para aguas residuales y se concentran por un procedimiento de coagulación y

417410



sedimentación.

El tratamiento químico de los desechos anteriormente mencionados es bien conocido a los versados en la técnica anterior. En el pasado, los materiales inorgánicos, tales como alumbre, cal, sales ferrosas o férricas, etc, se han añadido para acelerar la sedimentación y ayudar en la filtración. También han sido usados ampliamente en el tratamiento de suspensiones de desechos varios polímeros aniónicos y catiónicos. En la técnica anterior se han usado polielectrolitos catiónicos solubles en agua para el espesamiento y desecación de las suspensiones de desechos industriales. Estos polímeros son bien conocidos en la técnica y se han descrito en numerosas publicaciones y patentes. Los polímeros más comúnmente usados en muchas aplicaciones de desechos industriales son derivados de acrilamida homo- y copolímeros solubles en agua. También son útiles los homopolímeros y copolímeros de otros monómeros de vinilo tales como anhídrido maleico, ácido acrílico, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilonitrilo, estireno y semejantes.

Se hizo un progreso significativo en la Patente de EE.UU. Nº 3.493.502 cuando se descubrió que el polímero catiónico formado por reacción de la metilamina con la epiclorhidrina condujo a resultados significativamente mejorados. En la Patente de EE.UU. 3.567.659 se descri-

417410



bió un polímero de metilamina-epiclorhidrina-amoníaco para la floculación de sólidos en suspensión en medios acuosos.

Sin embargo, todos los tratamientos discutidos anteriormente que incluyen el polímero catiónico de metilamina-epiclorhidrina-amoníaco tienen una deficiencia, ya que, ninguno de ellos tiene alta eficacia en la floculación de sólidos en suspensión en medios acuosos que tienen un contenido de cloro. Es bien conocido que muchos desechos industriales y de aguas residuales tienen por lo menos un contenido de cloro mínimo. Más específicamente, esto tiene lugar en una instalación para el tratamiento de aguas residuales en la cual se realiza una cloración previa de la corriente de deshecho. En el punto donde la corriente se trata con un polímero, existe a menudo un contenido de cloro desde 0,01 a 5 ppm. Hasta el momento actual, ha sido un hecho aceptado que en situaciones donde los desechos industriales o de aguas residuales contienen pequeñas cantidades de cloro, decrece la eficacia de la coagulación. En estos casos era necesario incrementar sustancialmente las dosis del polímero de tratamiento con el fin de mantener un índice de coagulación aceptable. Se ha descubierto que el uso de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco preparado mediante el método de esta invención da como resultado una coagulación sustancialmente mejorada de los sólidos en suspensión en corrientes acuosas que contie-

20-8-73

417410



nen cloro. Esta propiedad particular será referida como la de un polímero que tiene una alta resistencia al cloro.

5 Es por consiguiente un objeto de esta invención proporcionar un polímero útil en la coagulación de sólidos en suspensión en medios acuosos.

Es también un objeto de esta invención proporcionar un método para la preparación de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco que tiene una alta
10 resistencia al cloro.

Otro objeto es proporcionar un procedimiento para la clarificación de aguas que tienen partículas inorgánicas en suspensión en ellas.

Otro objeto adicional de esta invención
15 es proporcionar un procedimiento para la clarificación de aguas que tienen partículas inorgánicas en suspensión en ellas y que tienen un contenido de cloro, mediante el uso de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco.

Otros objetos aparecerán más adelante.

20 Esta invención implica un método para preparar un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco que tiene alta resistencia al cloro. El método consta de las siguientes etapas u operaciones:

25 A. Preparación de una solución acuosa de dimetilamina y amoníaco, en la cual el amoníaco está pre-

417410



sente en una concentración de 0,1 al 60% en peso basado en la dimetilamina;

5 B. Iniciación de la reacción mediante la adición de epiclorhidrina durante un período de 1 a 40 horas a la composición preparada en la etapa (A) mientras se mantiene la temperatura de la reacción entre 25 y 100°C, en donde la cantidad total de epiclorhidrina añadida a la solución es 65 al 110% en peso basado en la dimetilamina y el amoníaco;

10 C. Adición de una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino para mantener un pH por encima de 4 hasta que se obtenga la viscosidad deseada;

D. Ajuste del pH a no menos de 3,0 con un ácido; y

15 E. Separación y aislamiento del producto polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco.

20 El reactor se carga con dimetilamina, agua y solución de amoníaco. El amoníaco está presente en una concentración desde 0,1 al 60% en peso basado en la dimetilamina, siendo el intervalo preferido del 3 al 30% en peso. Es importante que durante la reacción haya una agitación continua.

25 Una vez que la dimetilamina, el amoníaco y el agua se han añadido al recipiente de la reacción, se inicia la reacción añadiendo la epiclorhidrina. La adición de

417410



la epíclorhidrina se comienza a la temperatura ambiente y se añade durante un período de 1 a 40 horas, preferiblemente de 1 a 6 horas. La temperatura en el interior del reactor comenzará a subir con la adición de la epíclorhidrina. La temperatura se controla entre 25 y 100°C con enfriamiento. La cantidad de epíclorhidrina añadida a la reacción es de 65 a 110% en peso basado en la dimetilamina y el amoníaco, estando la concentración preferida en el intervalo de 80 a 100% en peso.

10 Después de que la epíclorhidrina se ha añadido, se añade una solución acuosa de una solución de un hidróxido de metal alcalino para mantener un pH por encima de 4. Los hidróxidos de metales alcalinos típicos útiles en esta invención son el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio. Generalmente, la concentración del hidróxido de metal alcalino añadido a los reactivos no es crítica. Usualmente, se usa una solución al 50% en peso. La solución del hidróxido del metal alcalino se añade con agitación moderada a los reactivos hasta que la viscosidad del producto de reacción aumenta al nivel deseado. La viscosidad puede ser controlada en un amplio intervalo por la adición del hidróxido. No hay una viscosidad preferida. Esta variará dependiendo del tipo de aplicación, estando la viscosidad típica en el intervalo de 100 a 500 cps.

25 En este punto el pH se ajusta a 2,5-4,0, pre

417410



feriblemente 2,5-3,5 con un ácido. Cualquier ácido puede ser usado, preferiblemente se usa un ácido inorgánico.

El polímero así obtenido se ha encontrado que tiene un peso molecular de hasta 1.000.000 y mayor.

5 El polímero de dimetilamina-epiclorhidri-
na-amoníaco que se prepara de acuerdo con el método des-
crito más arriba puede ser entonces guardado en bidones,
transportado y usado como producto líquido. Como una al-
ternativa, el producto de la reacción puede ser pulveriza-
10 do o secado en tambor para obtener un producto del políme-
ro seco. Debe también indicarse que la reacción puede lle-
varse a cabo en presencia de un hidrocarburo líquido y un
emulsificante para producir una emulsión de agua en aceite
que tenga en suspensión en ella partículas finamente divi-
15 didas del polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco.
Los líquidos orgánicos útiles para preparar una emulsión
de agua en aceite que contenga al polímero incluyen tanto
compuestos aromáticos como alifáticos. Así, se pueden usar
hidrocarburos líquidos orgánicos tales como benceno, xileno,
20 tolueno, aceites minerales, kerosenos, naftas, y, en cier-
tos casos petróleos. Un aceite particularmente útil desde
el punto de vista de sus propiedades físicas y químicas es
el disolvente isoparafínico de cadena ramificada vendido
por HUMBLE OIL AND REFINING COMPANY bajo la marca registra-
25 da "ISOPAR M". Las especificaciones típicas de este disol-

417410



vente isoparafínico de corte estrecho se establecen en la Tabla I que sigue:

TABLA I

	<u>Propiedades de la especificación</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Método de Ensayo</u>
5	Densidad, API a 15,5/15,5°C	48,0	51,0	ASTM D 287
	Color, Saybolt	30	-	ASTM D 156
	Punto de anilina °C	85	-	ASTM D 611
10	Azufre, partes por millón	-	10	ASTM D 1266 ¹
	Destilación, °C			ASTM D 86
	P.E.I.	205	210	
	Punto seco	-	258	
15	Punto de inflamación, °C ²	160	-	ASTM D 93

¹Módulo nefelométrico

²Copa cerrada Pensky-Martens

API = American Petroleum Institute.

20 Se puede usar cualquier agente emulsificante convencional de agua en aceite, tal como hexadecil-ftalato sódico, monooleato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, cetil o estearil-ftalato sódico, jabones metálicos y semejantes.

25 La invención se ilustra además por los si-

417410



güentes ejemplos.

EJEMPLO 1

5 A 496 gramos de una solución acuosa al 25%
de dimetilamina en un matraz de reacción de un litro
equipado con un agitador, termómetro, tubo para sacar
muestras, condensador de hielo seco y embudo de adición
se le añadió 60 gramos de una solución concentrada de
hidróxido de amonio (19,7% como NH_3). La adición de
10 epiclorhidrina se comenzó añadiendo 366,2 gramos de
epiclorhidrina durante un período de una hora. La tem-
peratura del recipiente de la reacción comenzó a elevar-
se con la adición de la epiclorhidrina. Se permitió que
el desprendimiento de calor llevara la temperatura de la
15 reacción hasta 42°C en cuyo instante se aplicó el enfria-
miento para mantener la temperatura dentro del intervalo
de 42 a 45°C .

Después de la adición de la epiclorhidrina,
se añadieron 88 gramos de una solución de hidróxido de
20 sodio gota a gota durante aproximadamente un período de
60 minutos para mantener el pH a 9,5. La reacción se
agitó continuamente durante 2 horas adicionales en cuyo
momento la viscosidad había alcanzado aproximadamente
200 cps. Durante este período de dos horas se tomaron
25 muestras a intervalos de 15 minutos, se enfriaron a 25°C

417410



5 y se determinaron las viscosidades Brookfield con una
vástago Nº 2. En este punto el pH se redujo a aproxima-
damente 5,9 con la adición de aproximadamente 43 gramos
de ácido clorhídrico concentrado. El ácido clorhídrico
se añadió al recipiente de reacción durante un período
de 5 minutos. El pH de la mezcla de la reacción se man-
tuvo a aproximadamente 5,9 mientras se mantuvo la tempe-
ratura de la reacción de 45 a 47°C. Se continuaron las
medidas de la viscosidad a intervalos de 15 minutos duran-
te aproximadamente 1 a 3 horas hasta que la viscosidad al-
canzó aproximadamente 1100 a 1200 cps. En este punto la
temperatura se redujo a entre 35 y 37°C y se mantuvo esa
temperatura hasta que se obtuvo una viscosidad de 2700 cps.
En este punto el pH se ajustó a 3,5 con aproximadamente
15 17 gramos de HCl concentrado. La mezcla de reacción
se enfrió luego a la temperatura ambiente.

EJEMPLO 2

20 El procedimiento llevado a cabo en este ejem-
plo fue exactamente el del Ejemplo 1 de la Patente de
EE.UU. 3.567.659. Este ejemplo implicó el siguiente
procedimiento:

25 A 100 gramos de metilamina (3,25 moles) di-
sueltos en 400 gramos de agua en un matraz provisto con
agitador, termómetro y condensador de reflujo se le añaden

417410



260 gramos de epiclorhidrina (2,8 moles, equivalente a
0,87 mol por mol de amina) durante 60 minutos, aplicando
enfriamiento (mediante baño de hielo) según era necesario
para mantener la temperatura de la mezcla de la reacción
entre 25-40°C durante la primera mitad de la reacción y
a 50-80°C durante la segunda mitad de la reacción. Se
añaden entonces a la reacción 160 gramos de una solución
acuosa de hidróxido de sodio al 36% (1,44 molar) a 85°C.
La mezcla de reacción se calienta luego a 95°C y se añade
epiclorhidrina en porciones de 1 ml (1/214) y la viscosidad
de la mezcla de la reacción es seguida llenando
un tubo de vidrio vertical de 6 mm (diámetro interior)
con la solución caliente y registrando el número de segundos
requeridos para que nivel de la solución descienda
330,2 mm cuando se abre el fondo del tubo. Los resultados
son los siguientes:

Tiempo (en minutos) ¹	ml de epiclorhidrina añadidos	Tempera- tura °C	Viscosidad (segundos) ²
110	1	95	4,0
115	1	95	5,5
123	1	95	10,0

1 desde el comienzo de la reacción

2 de la mezcla de la reacción, por el método del tubo de
vidrio.

20-8-73

417410



5 Después de 132 minutos, la mezcla de la reacción se vuelve muy viscosa y la viscosidad continúa subiendo. Se añaden entonces 274 gramos de agua fría que contiene 0,8 ml de metilamina como finalizador de la reacción, y la mezcla de reacción se calienta a 94°C. Tienen lugar los siguientes cambios en la viscosidad:

	<u>Tiempo</u> <u>(en minutos)¹</u>	<u>Temperatura</u> <u>(°C)</u>	<u>Viscosidad</u> <u>(segundos)²</u>
	157	94	48
10	220	94	90
	250	94	120
	310	94	136
	345	94	125
	605	94	60

15 1 Desde el comienzo de la reacción

2 De la mezcla de la reacción por el método del tubo de vidrio.

20 El descenso de la viscosidad después de 310 minutos es causado por la escisión de los enlaces en la molécula del polímero.

La mezcla de la reacción, que tiene un pH de 8,7 se enfría, se acidifica a un pH 6,3, y se diluye con agua. El producto contiene 19,3 % del polímero y tiene una viscosidad de 900 centipoises a 20°C.

25 La solución es estable indefinidamente a 21°C

417410



y 57°C ambos a un pH 8,7 y 4,5.

EJEMPLO 3

5 Con el fin de ilustrar la alta resistencia
al cloro del polímero de la presente invención en compa-
ración con el polímero catiónico de metilamina-epiclorhi-
drina de la Patente de EE.UU. 3.567.659 se llevó a cabo
un estudio de coagulación. Se utilizó un procedimiento
de ensayo de Caolín normalizado para evaluar los produc-
10 tos. Este procedimiento implica las siguientes etapas:

(1) Llenar una probeta hasta la marca de los
350 ml con agua DI y transferir el agua a un vaso de labo-
ratorio de 600 ml.

15 (2) Añadir 2 ml (200 ppm) de una solución de
Caolín Coloidal N.F. al 3,5 % a cada vaso de laborato-
rio.

(3) Transferir la solución de 352 ml (350 ml
de agua DI + 2ml de Caolín) a la mezcladora y mezclar a
alta velocidad durante 15 segundos.

20 (4) Verter la solución de nuevo en el vaso
de laboratorio y situar los vasos de laboratorio en un
agitador múltiple. Usando un tacómetro, u otros medios,
se fija la velocidad a 200 rpm para el ciclo rápido.

25 (5) Usando una pipeta, se añade la dosis
del polímero requerida a todos los vasos de laboratorio

417410



y se permite la agitación durante 5 minutos a 200 rpm.

5 (6) Al finalizar los 5 minutos, se vuelve a fijar la velocidad usando un tacómetro, u otros medios a 50 rpm para el ciclo lento. Fijar el cronómetro para 10 minutos.

(7) Al finalizar los 10 minutos, se quitan los vasos de laboratorio con cuidado del agitador múltiple y se permite que reposen durante 15 minutos.

10 (8) Después de 15 minutos, se sumerge una pipeta volumétrica de boca abierta de 50 ml, 2,5 mm por debajo de la superficie y se toma una muestra de 50 ml. Se transfiere la muestra al tubo de vidrio del turbidímetro y se llena aproximadamente hasta las $3/4$ partes.

15 (9) Tomar una lectura de turbidez en el turbidímetro para cada muestra. Registrar la turbidez en J.T.U. así como la dosis utilizada para cada muestra.

20 (10) Un gráfico de turbidez frente a dosis proporciona las curvas adecuadas para la comparación de las muestras frente al producto patrón. Es conveniente una curva de tres puntos que consiste de dos puntos por encima de 10 J.T.U. y un punto por debajo de 10 J.T.U.

25 Este procedimiento se lleva a cabo otra vez con la adición de un ml de una solución de clorox al 1 % después de la etapa (4) y antes de proceder a la etapa (5).

417410



Con el fin de alcanzar una turbidez de 10 J.T.U. se calcula el índice de cloro como sigue:

$$Cl_I = \frac{\text{Dosis de muestra con el cloro requerido}}{\text{Dosis de muestra sin el cloro requerido}}$$

5 Los resultados de este ensayo se muestran en la TABLA II que sigue.

TABLA II

	<u>Muestra</u>	<u>Cl_I</u>
10		
	Ejemplo 1	1,19 1,09 1,12
15	Ejemplo 2	4,3 4,8 5,1 4,8

20 Puede observarse de los datos que se presentan más arriba que el polímero de esta invención da como resultado una mejora significativa en el rendimiento sobre el polímero de dimetilamina-epiclorhidrina.

417410



Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 20 de Septiembre de 1972, bajo el nº 290.591 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

20-8-73

1ª.- Un método para la preparación de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco el cual tiene una alta resistencia al cloro, que comprende las siguientes operaciones: A) Preparar una solución acuosa de dimetilamina y amoníaco, en la cual el amoníaco está presente en una concentración de 0,1 al 60 % en peso basado en dicha dimetilamina; B) iniciar la reacción mediante la adición de epiclorhidrina durante un período de 1 a 40 horas a dicha composición preparada en la operación (A) mientras se mantiene la temperatura de la reacción entre 25 y 100°C, en donde la cantidad total de epiclorhidrina añadida a dicha solución es del 65 al 110 % en peso basado en dicha dimetilamina y amoníaco; C) añadir una solución

- 18 -

417410



5 acuosa de un hidróxido de metal alcalino para mantener un pH por encima de 4 hasta que se obtenga la viscosidad deseada; D) ajustar el pH a no menos de 3,0 con un ácido; y E) separar y aislar el producto del polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco.

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, caracterizado por ajustar en la operación (D) el pH a 3,5 con dicho ácido.

10 3ª.- Un método para la preparación de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-aminíaco que tiene una alta resistencia al cloro, según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado por añadir en la operación (C) dicha solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino hasta que se obtiene una viscosidad de aproximadamente de 100
15 a 500 cps; añadir un ácido a la mezcla formada hasta que el pH esté dentro del intervalo de 4 a 6 y mantener simultáneamente la temperatura de dicha mezcla en 45 a 47°C durante 1 a 3 horas; y luego ajustar el pH a 2,5-3,5 con dicho ácido como en la operación (D).

20 4ª.- Un método para la preparación de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco, que tiene una alta resistencia al cloro según las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª en donde la concentración de amoníaco es del 3 al 30 % en peso basado en dicha dimetilamina.

25 5ª.- Un método para la preparación de un

20-8-73

417410



polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco, que tiene una alta resistencia al cloro según las reivindicaciones 1^a, 2^a, 3^a ó 4^a, en donde la concentración de epiclorhidrina es del 80 al 100 % en peso basado en dicha dimetilamina y amoníaco.

5

6^a.- Un método para la preparación de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco que tiene una alta resistencia al cloro según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, en donde el hidróxido del metal alcalino de la operación (C) es hidróxido de sodio.

10

7^a.- Un método para la preparación de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco que tiene una alta resistencia al cloro según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a en donde la solución ácida de la operación (D) es ácido clorhídrico concentrado.

15

8^a.- Un método para la preparación de un polímero de dimetilamina-epiclorhidrina-amoníaco que tiene una alta resistencia al cloro según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 7^a, en donde el peso molecular de dicho polímero es hasta 1.000.000 o más.

20

9^a.- UN METODO PARA LA PREPARACION DE UN POLIMERO DE DIMETILAMINA-EPICLORHIDRINA-AMONIACO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

20-8-73

- 20 -

417410



Esta Memoria consta de veintiuna hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, - 1 SET. 1973

P.A.

Osce...
Per Post...

20-8-73

- 21 -

fb.