



ESPAÑA

| | | | |
|-------|----|-----------------------|-------|
| 19 ES | 11 | NUMERO | 10 A1 |
| | 21 | 446.793 | |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | |
| | | 7.4.76. | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|----------------|------------------------|------------|
| 50 PRIORIDADES | 52 FECHA | 53 PAIS |
| 51 NUMERO | | |
| 14143/75 | 7 de abril de 1.975 | INGLATERRA |
| 5610/76 | 12 de febrero de 1.976 | INGLATERRA |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 54 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B01F/C11D | |

64 TITULO DE LA INVENCION

16 FEB. 1977

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR EMULSIONES A BASE DE COMPUESTOS DE AMONIO CUATERNARIO

71 SOLICITANTE (S)

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Imperial Chemical House, Millbank, Londres, S.W.1., Inglaterra

72 INVENTOR (ES)

ERIC MILTON CHADWICK., JAMES NAIRN GREENSHIELDS

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

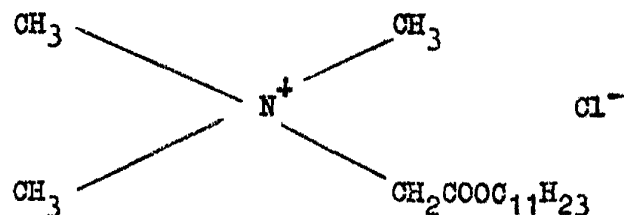
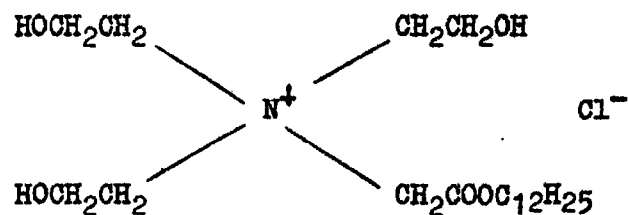
sea 1.

Como ejemplos de grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 30 átomos de carbono, con preferencia de 8 a 18 átomos de carbono, y que están representados por R^4 , se pueden mencionar los grupos alquilo o alquenilo C_8H_{17} , $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{10}H_{21}$, $C_{17}H_{35}$ y $C_{26}H_{51}$. Dichos grupos pueden ser mezclas de grupos alquilo, alquenilo o alquilo/alquenilo.

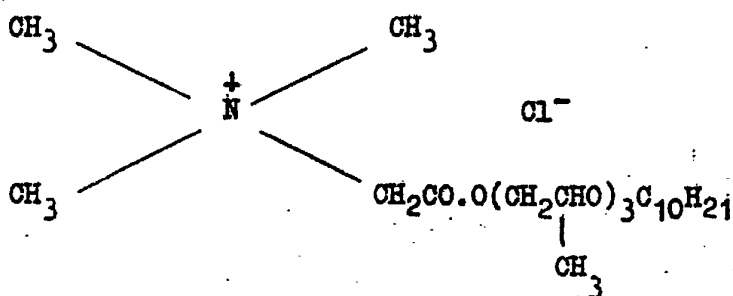
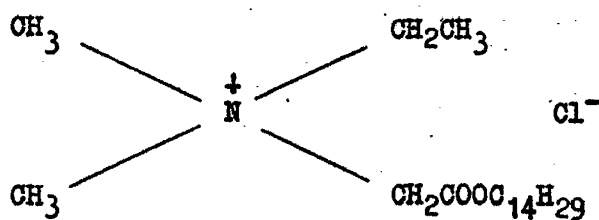
Como ejemplos de grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, representados por R^1 , R^2 y R^3 , se pueden mencionar metilo, etilo, propilo, isopropilo, los distintos radicales butilo isoméricos e hidroxietilo.

Como ejemplos de aniones representados por X^- , pueden mencionarse cloruro, bromuro, yoduro, metosulfato, bencenosulfonato y p-toluenosulfonato.

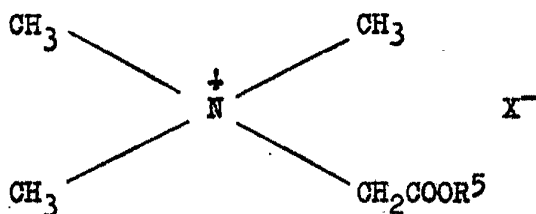
Ejemplos de compuestos de amonio específicos, útiles como agentes emulsionantes en la presente invención, incluyen los siguientes compuestos cuaternarios:



30



Otros grupos de compuestos de amonio cuaternario preferidos tienen la fórmula



en la que R^5 es un grupo alquilo de 8 a 18 átomos de carbono y X^- es un anión.

25

Los compuestos de amonio se pueden obtener por métodos conocidos, por ejemplo mediante reacción de una amina de fórmula $R^1R^2R^3N$ en la que R^1 , R^2 y R^3 se definen como anteriormente, con un cloroéster de fórmula $\text{Cl}(\text{CH}_2)_m\text{COO}(\text{CH}_2\text{-CHYO})_nR^4$, en la que Y , m , n y R^4 se definen como anteriormente.

30

Convenientemente, la reacción se puede efectuar en un disolven

te. Se pueden usar temperaturas elevadas para proporcionar una reacción más rápida o más completa. Cuando la amina terciaria es volátil a la temperatura de reacción, esta última se puede efectuar bajo presión.

5 Los agentes emulsionantes que tienen la fórmula general antes dada son solubles en agua y las emulsiones se preparan fácilmente agitando el agua y el líquido inmiscible en agua entre sí, en presencia del agente emulsionante. La cantidad de agente emulsionante utilizado dependerá de diversos factores, incluyendo las proporciones relativas de 10 agua y líquido inmiscible con agua y la facilidad con la cual tiene lugar la emulsificación con un sistema particular. La cantidad se determina fácilmente por simple experimento, pero en general será eficaz una cantidad de 2 a 30 % en peso de 15 agente emulsionante, basado en el peso de líquido inmiscible con agua. Es preferible usar de 5 a 15 % en peso del agente.

Los líquidos inmiscibles con agua que pueden ser emulsionados con agua según la presente invención, incluyen aceite de petróleo en bruto y productos derivados del mismo mediante refinación, por ejemplo gas oil, aceite diesel, aceites lubricantes y fuel oils; otros aceites minerales, aceites vegetales, por ejemplo aceite de ricino, aceite de linaza y aceite de cacahuete; aceites de pescado; hidrocarburos puros e hidrocarburos halogenados, por ejemplo percloroetileno. Sin embargo, se puede emulsionar, utilizando los agentes antes 25 definidos, cualquier líquido que no sea completamente miscible con agua y sea prácticamente no reactivo hacia el agua.

La estabilidad de las emulsiones se puede incrementar, si ello es necesario, por adición a las mismas 30 de un ácido graso que tiene de 12 a 30 átomos de carbono y/o

un alcohol graso con 4 a 30 átomos de carbono. Cada uno de estos aditivos se puede utilizar en una cantidad tal que proporcione una concentración de 20 a 100 % en peso, basado en el peso del emulsionado hidrolizable.

5 Ejemplos de ácidos y alcoholes grasos que pueden ser usados son ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, n-butanol, isobutanol, un oxoalcohol sintético C₁₃-C₁₅ sustancialmente lineal, alcohol estearílico, alcohol cetílico y alcohol oleílico.

10 Además de ser unos excelentes agentes emulsionantes por propio derecho, los compuestos de amonio definidos anteriormente tienen también la propiedad de ser fácilmente descomponibles, de modo que las emulsiones preparadas con su empleo se pueden disgregar fácilmente para producir sus componentes acuosos y no acuosos originales. Los agentes emulsionantes se pueden descomponer por la acción de un ácido o de un álcali, pero se prefiere este último debido a que la reacción de descomposición es mucho más rápida bajo condiciones alcalinas.

20 Con el fin de descomponer el agente emulsionante, el pH de la emulsión se ajusta preferiblemente a 9 o un valor mayor de la gama alcalina o a un pH de 4 o menos de la gama ácida.

25 Ejemplos de álcalis que pueden ser usados para descomponer los agentes emulsionantes son carbonato sódico, hidróxido cálcico, bicarbonato sódico e hidróxido sódico; ejemplos de ácidos adecuados son ácido clorhídrico y ácido sulfúrico.

30 Esta propiedad de fácil descomponibilidad hace que los agentes emulsionantes sean de uso total en la limpieza de superficies que están contaminadas con aceites o

grasas. Dichas superficies incluyen las superficies interiores de tanques estáticos con base en tierra y tanques de aceite instalados en el mar o en tierra para el transporte de aceites minerales o vegetales que se pueden encontrar o bien en estado refinado o bien en estado bruto; bajos de automóviles y ferrocarriles; suelos y patios de edificios o estaciones en donde se lleva a cabo la reparación y mantenimiento de tales vehículos y que llegan a recubrirse con aceite y grasa mezclados con polvo, arenilla y otros contaminantes. La limpieza de estas superficies se efectúa frecuentemente con ayuda de un disolvente hidrocarbonado, por ejemplo un disolvente que tiene un punto de ebullición de 150 a 250°C, tal como queroseno, y con el fin de realzar el efecto de limpieza constituye una práctica común el incorporar un agente emulsionante en el disolvente. La superficie contaminada que se trata con un disolvente que contiene un agente emulsionante, se puede aclarar entonces con agua, cuando los materiales contaminantes y el disolvente llegan a emulsionarse con el agua eliminándose fácilmente.

Alternativamente, se puede utilizar una emulsión acuosa de queroseno o un disolvente similar, o una solución de un agente emulsionante en agua sola, como agente de limpieza según la naturaleza del aceite o grasa contaminante.

En cada caso, se obtiene un efluente que presenta considerables problemas de distribución, consistente de hecho en una emulsión acuosa del aceite o grasa contaminante y suciedad mezclada con los mismos, junto con cualquier disolvente hidrocarbonado que pueda haber sido empleado. Por razones ambientales, este efluente no puede ser descargado directamente a desagües o alcantarillas o a lagos, ríos o mares. Es conveniente por lo tanto, para la fácil distribución de dichos

5 efluentes que las emulsiones efluentes sucias sean disgregadas en sus componentes acuosos y no acuosos. La fase acuosa se puede separar entonces y tratar mediante los métodos normales de plantas de tratamiento de residuos y la fase oleosa puede ser desecheda, por ejemplo, mediante combustión como combustibles en calderas o, si puede llevarse a la práctica, mediante destilación o por otro proceso de separación con vistas a recuperar productos útiles.

10 Raras veces tienen un total éxito los intentos llevados a cabo para disgregar o romper estas emulsiones por métodos convencionales, por ejemplo por acidificación seguido por adición de un coagulante, tal como alumbre o sulfato ferroso heptahidratado, opcionalmente con aplicación de calor. Las emulsiones son difíciles de romper y raramente se obtiene
15 agua limpia.

20 Mediante la formación de la emulsión utilizando uno de los agentes emulsionantes descomponibles anteriormente definidos, el problema de la ulterior disgregación de la emulsión y recuperación de las fases acuosa y oleosa separadas, se simplifica en gran medida. El agua obtenida puede estar
25 suficientemente limpia para ser descargada directamente a desagües o puede hacerse que sea limpia con un tratamiento ulterior para separar impurezas residuales, por ejemplo mediante contacto del agua, que contiene aún parte del aceite residual, con un medio coalescente, tal y como se describe en las solicitudes de Patente británica Nos. 10687/74 y 44395/74.

30 Los tanques que han contenido material oleoso se pueden limpiar añadiendo el agente emulsionante y agitando el residuo oleoso con fuertes chorros de agua o, si se desea un calentamiento, mediante chorros de vapor de agua. La emul-

sificación de residuos particularmente espesos y difíciles de emulsionar, se puede conseguir por adición de un disolvente hidrocarbonado que tenga un punto de ebullición de 150 a 250°C, tal como queroseno. La emulsión efluente así obtenida se recoge y trata entonces con ácido o preferiblemente con un álcali, tal y como anteriormente se ha indicado, al objeto de descomponer el agente emulsionante y disgregar la emulsión. Las superficies exteriores se pueden limpiar por medio de una solución del agente emulsionante descomponible en agua, o una emulsión acuosa de queroseno o disolvente hidrocarbonado similar, siendo recogida y tratada como anteriormente se ha indicado la emulsión efluente resultante.

Igualmente, es de un valor particular dentro del alcance de la presente invención, las emulsiones acuosas de aceites minerales, preparadas con ayuda de un agente emulsionante descomponible como anteriormente se ha descrito, y que encuentran aplicación como fluidos para la mecanización de metales. Estos fluidos, por ejemplo aceites de corte y laminación, se utilizan como refrigerantes/lubricantes en el maquinado y otros trabajos de metales. El empleo de un agente emulsionante descomponible en la preparación de tales fluidos, hace que la recuperación del componente oleoso valioso de la emulsión sea sencilla después de haberse utilizado dicho agente. La emulsión usada se recupera y, si se desea, se filtra o decanta de los contaminantes sólidos. La emulsión se trata entonces con ácido, o preferiblemente álcali, para descomponer el agente emulsionante. La emulsión se disgrega fácilmente y, una vez completada sustancialmente la separación, se puede separar la fase oleosa de la acuosa. Esta última se puede tratar adicionalmente, si es necesario, y como anteriormente se ha indicado, para separar trazas de aceite antes de descargarse

5 pueden ser usados dentro del alcance de la presente invención, por ejemplo, los productos obtenidos sustituyendo el alcohol dodecílico en la preparación anterior por una cantidad equivalente de una mezcla propoxilada de alcoholes C_{9-11} lineales conteniendo, en promedio, 2,5 moles de óxido de propileno por mol de alcohol, por alcohol decílico secundario, por un alcohol lineal sintético de longitud media de cadena de 14 átomos de carbono o por alcohol hexadecílico.

10 La invención se ilustra, pero no se limita, por los siguientes ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes son en peso, a menos que se especifique lo contrario, siendo la relación existente entre partes en peso y partes en volumen igual a la que existe entre kg y litro.

EJEMPLO 1

15 Una mezcla de 10 partes en volumen de una solución acuosa al 70 % de cloruro de trimetildodeciloxicarbonilmetilamonio y 90 partes en volumen de queroseno, se pulveriza sobre una superficie metálica que está recubierta con aceite pesado en bruto, hasta que se elimina el aceite de dicha superficie. Se recoge la mezcla resultante de queroseno conteniendo aceite. El metal se aclara entonces con una pulverización de agua fría, reuniéndose el agua de aclarado en el mismo recipiente que la mezcla de queroseno. A la emulsión así obtenida se añade 0,25 % en volumen, basado en el volumen de emulsión, de una solución acuosa al 40 % de hidróxido sódico. La emulsión se disgrega inmediatamente y se separa rápidamente el aceite en bruto que contiene queroseno, proporcionando un agua reutilizable relativamente libre de aceite.

EJEMPLO 2

30 Se prepara una mezcla clara a partir de:

| | | |
|---|---|-------------|
| | Cloroacetato de alcohol oleílico/cetílico | |
| | cuaternizado con trimetilamina | 0,7 partes |
| | n-Butanol | 0,3 partes |
| | Acido esteárico | 0,25 partes |
| 5 | Aceite mineral (CSA 32) | 9,0 partes |

Se obtiene una emulsión estable cuando se añade al agua 5 % en peso de esta mezcla.

10 Cuando se desee, el aceite puede ser recuperado de esta emulsión añadiendo solución acuosa de hidróxido sódico para dar un pH de al menos 10. El aceite se separa fácilmente en forma de una capa superior.

EJEMPLO 3

15 Se prepara una emulsión de aceite adecuada como fluido de mecanizado de metales añadiendo 95 partes de agua a una mezcla clara de 4,5 partes de aceite mineral CSA 32, 0,25 partes de ácido esteárico, 0,25 partes de isobutanol y 0,25 partes de un producto obtenido por cuaternización con trimetilamina del cloroacetato de un oxoalcohol sintético C₁₃-C₁₅ sustancialmente lineal.

20 Se añade a la emulsión 0,1 partes de hidróxido cálcico. Se presenta la separación inmediata del aceite y agua. Se separan por filtración el estearato cálcico sólido y el exceso de hidróxido cálcico.

EJEMPLO 4

25 Se obtiene una emulsión estable mezclando 90 partes de agua, 9 partes en volumen de queroseno y 1 parte de un agente emulsionante preparado por cuaternización del cloroacetato de un polipropilenglicolmonometiléter (que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.600 y contiene, en promedio, 27 unidades oxipropileno en la molécula) con trimetil-

30

amina. Esta emulsión se puede usar para separar o eliminar aceite de superficies.

La emulsión se separa fácilmente en sus fases componentes, aceite y agua, añadiendo solución acuosa de hidróxido sódico para dar un pH superior a 8-9.

EJEMPLO 5

Se obtiene una emulsión estable en la forma descrita en el ejemplo 4 pero reemplazando el agente emulsionante allí empleado por 1 parte de un agente emulsionante preparado por cuaternización con trimetilamina del cloroacetato de un oxoalcohol sintético C₁₃-C₁₅ oxipropilado que contiene, en promedio, 2 unidades oxipropileno por molécula.

La emulsión se disgrega fácilmente añadiendo a la misma una solución acuosa de hidróxido sódico para proporcionar un pH de al menos 9.

EJEMPLO 6

Se prepara una emulsión estable a partir de 9 partes en volumen de tolueno, 20 partes de agua y 1 parte de un agente emulsionante que tiene la fórmula $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$, donde R es el radical hidrocarbonado de un oxoalcohol sintético C₁₃-C₁₅.

La emulsión se separa fácilmente en sus componentes hidrocarburo y acuoso por la adición de solución acuosa de hidróxido sódico para dar un pH de al menos 9.

EJEMPLO 7

Se prepara una emulsión estable en la forma descrita en el ejemplo 6 pero sustituyendo el agente emulsionante allí usado por 1 parte de un agente emulsionante que tiene la fórmula $\text{Cl}^-(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOC}_9\text{H}_{19}$.

La emulsión se disgrega fácilmente añadiendo

a la misma una solución acuosa de hidróxido sódico para dar un pH de al menos 9.

EJEMPLO 8

5 Se prepara una emulsión estable a partir de 9 partes en volúmen de percloroetileno, 90 partes de agua y 1 parte de un agente emulsionante que tiene la fórmula $\text{Cl}^- (\text{CH}_3)_3 \text{N}^+ \text{CH}_2 \text{COOC}_{12} \text{H}_{25}$. Una placa metálica, recubierta con una capa de aceite bruto, se lava con esta emulsión hasta que la superficie metálica aparece limpia.

10 Se añade una solución acuosa de hidróxido sódico a la emulsión que contiene aceite bruto, para dar una fase acuosa con un pH de al menos 9. La emulsión se separa entonces espontáneamente en una capa inferior de aceite bruto disuelto en percloroetileno y en una fase acuosa superior clara.
15

EJEMPLO 9

A. Preparación del agente emulsionante

En 80 partes de éter dietílico se disuelven 146 partes de un éster, preparado por esterificación de ácido cloroacético con una mezcla de alcoholes sintéticos C_{13} y C_{15} conteniendo cadenas lineales y ramificadas β -metilo. Por esta solución se pasa dimetilamina anhidra gaseosa hasta que está presente un exceso. El hidrocioruro de dimetilamina precipitado se filtra y el éter y dimetilamina en exceso se eliminan por calentamiento de la solución a 100°C, dejando un producto líquido que es prácticamente un éster $\text{C}_{13}/\text{C}_{15}$ de ácido N,N-dimetilaminoacético.
20

Se obtiene un producto similar utilizando dietilamina en lugar de dimetilamina.
25

B. Uso del agente emulsionante
30

Se prepara una emulsión de limpieza mezclando entre sí 0,335 partes del agente emulsionante descrito anteriormente en A (preparado utilizando dimetilamina) 5 partes de queroseno, 0,0335 partes de un alcohol sintético C_{13}/C_{15} , 45 partes de agua y 2 partes de solución de ácido clorhídrico normal. Esta emulsión se utiliza para limpiar aceite ligero en bruto de Arabia de superficies hasta que la emulsión se agota y deja de funcionar como agente de limpieza. En esta etapa, se habían incorporado en la emulsión 22 partes de aceite.

Los componentes acuoso y oleoso de la emulsión agotada se separan añadiendo solución acuosa de hidróxido sódico, para dar un pH de 9 a 10.

EJEMPLO 10

Se prepara una emulsión estable a partir de 1 parte de agente emulsionante (obtenido por cuaternización de un éster de ácido cloroacético y un alcohol sintético $C_{13}-C_{15}$, con N,N-dimetilciclohexilamina), 9 partes de queroseno y 90 partes de agua. Esta emulsión se puede utilizar para limpiar superficies oleosas y puede separarse fácilmente en sus fases acuosa y no acuosa mediante basificación con solución acuosa de hidróxido sódico.

EJEMPLO 11

Se repite el ejemplo anterior excepto que la N,N-dimetilciclohexilamina se reemplaza por N-metilmorfolina como agente cuaternizante en la preparación del agente emulsionante. Este último proporciona una emulsión acuosa de queroseno que tiene propiedades de limpieza similares a la descrita en el ejemplo 10, disgregándose fácilmente la emulsión tras hacerla alcalina con solución acuosa de hidróxido sódico.

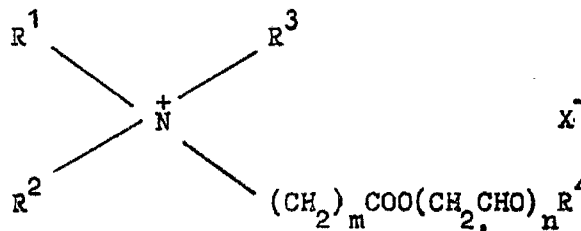
EJEMPLO 12

Se repite el ejemplo 10 excepto que la N,N-dimetilciclohexilamina se reemplaza por trietanolamina como agente cuaternizante en la preparación del agente emulsionante. Este último proporciona una emulsión acuosa de queroseno que tiene propiedades de limpieza similares a la descrita en el ejemplo 10, disgregándose fácilmente la emulsión tras hacerla alcalina con solución acuosa de hidróxido sódico.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para preparar emulsiones a base de compuestos de amonio cuaternario, caracterizado porque comprende poner en contacto agua con un líquido sustancialmente inmisible en agua, en presencia de un agente emulsionante que es descomponible por alteración del pH y que tiene la fórmula:

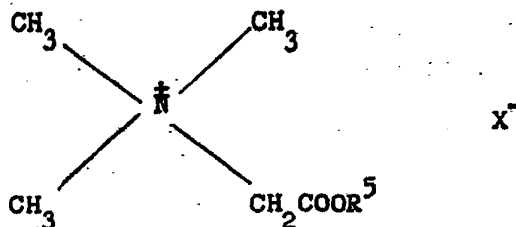


Y

en la que R¹, R² y R³ representan cada uno un grupo alquilo o alquenilo opcionalmente sustituido conteniendo de 1 a 4 átomos de carbono o hidrógeno, o uno de los grupos R¹, R² y R³ representa el radical ciclohexilo o el radical bencilo,

5 teniendo los restantes grupos el significado anteriormente
dado; o R^1 y R^2 junto con el átomo de nitrógeno forman un
anillo que contiene 4 ó 5 átomos de carbono y que puede con-
tener un heteroátomo adicional, R^3 tiene el significado dado
en primer lugar; R^4 es un grupo hidrocarburo con 1 a 30 áto-
mos de carbono; X^- representa un anión; Y representa un
átomo de hidrógeno o un grupo metilo; m es 1 ó 2; n es cero
o un número medio de 1 a 30; y cuando R^4 contiene menos de
8 átomos de carbono, Y es metilo y n es al menos 3.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el agente emulsionante es un compuesto
de amonio cuaternario de fórmula



15 en la que R^5 es un grupo alquilo de 8 a 18 átomos de carbono
y X^- es un anión.

3.- Procedimiento según la reivindicación
1 y 2, caracterizado porque la cantidad de agente emulsionan-
te es de 2 a 30 % en peso, basado en el peso del líquido in-
miscible en agua.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación
3, caracterizado porque la cantidad de agente emulsionante
es de 5 a 15 % en peso, basado en el peso del líquido inm-
iscible en agua.

25 5.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la puesta
en contacto se efectua en presencia de un estabilizador
consistente en un ácido graso que tiene de 12 a 30 átomos de

carbano y/o un alcohol graso que tiene de 4 a 30 átomos de carbano.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la cantidad de ácido graso y/o alcohol graso es de 20 a 100 % en peso, basado en el peso del agente emulsionante.

7.- Procedimiento para preparar emulsiones a base de compuestos de amonio cuaternario, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10 Esta Memoria consta de 18 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 14 JUN 1976

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEJ

F. Firmador: L. Gaeta Fernández

