



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 271 065**

(51) Int. Cl.:
C07C 213/08 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01963066 .4**

(86) Fecha de presentación : **07.08.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1307424**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2003**

(54) Título: **Procedimiento de fabricación de soluciones acuosas de cloruros de (met)acrililoxetilbencildimetilamino.**

(30) Prioridad: **11.08.2000 FR 00 10568**

(73) Titular/es: **Arkema France
4-8, cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

(72) Inventor/es: **Riondel, Alain;
Herbst, Gilles y
Tretjak, Serge**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 271 065 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

Procedimiento de fabricación de soluciones acuosas de cloruros de (met)acrilóiloxetilbencildimetilamonio.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de soluciones acuosas de sales cuaternarias de cloruro de acrilóiloxetilbencildimetilamonio (ADAMQUAT BZ) y cloruro de metacrilóiloxetilbencildimetilamonio (MADAMQUAT BZ) por reacción, en presencia de agua, respectivamente del acrilato de N,N-dimetilaminoetilo (ADAME) y de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (MADAME) con el cloruro de bencilo como agente cuaternizante.

10 Se utilizan soluciones acuosas de esta sal cuaternaria (que titula generalmente 80% en peso de materias activas) para preparar polímeros destinados a servir como floculantes catiónicos en el tratamiento de las aguas.

15 La patente europea EP-B-250 325 describe un procedimiento de preparación de soluciones acuosas de sales cuaternarias que incluyen el ADAMQUAT BZ y el MADAMQUAT BZ, procedimiento según el cual, en presencia de al menos un inhibidor de polimerización:

20 - en una primera etapa (a), se hace reaccionar el (M)ADAME con 5 a 20% en peso de la cantidad ponderal necesaria para la reacción del agente cuaternizante, o, según una variante (a'), con 5 a 20% en peso, con relación al peso del (M)ADAME, de una solución acuosa de sales cuaternarias, la cual comprende de 50 a 85% en peso de sales cuaternarias; y

25 - en la segunda etapa (b), se añaden continuamente el agua y el agente cuaternizante hasta la obtención de la concentración deseada de sales cuaternarias en el agua.

30 Durante las etapas (a) y (b), se mantiene la temperatura en un valor comprendido entre 30 y 60°C. Además, durante las etapas (a) y (b), y en particular cuando se aproxima el final de la reacción, se mantiene en el medio de reacción una corriente de gas oxigenado tal que la relación en volumen (o caudal volumétrico) de gas total a la salida del reactor referido al volumen (o caudal volumétrico) de oxígeno introducido a la entrada de este mismo reactor es inferior a 100.

35 Este procedimiento permite preparar soluciones acuosas de sales cuaternarias que tienen una estabilidad a la temperatura ambiente superior a un año. Sin embargo, se constata, en estas soluciones, un contenido particularmente elevado de impurezas, en particular de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{OH}$ y de $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}-\text{OH}$ respectivamente.



40 Además, este procedimiento requiere tiempos de reacción relativamente largos, lo que representa un inconveniente económico evidente.

En la solicitud internacional WO89/07 588, se ha propuesto por esta razón un procedimiento destinado a reducir la formación de las impurezas durante la reacción de cuaternización. Conforme a este procedimiento, la reacción se efectúa a una temperatura comprendida entre 10 y 80°C, y

45 - en una primera etapa, se introduce el reactor en la totalidad o una parte del agente cuaternizante necesario para la reacción, encontrándose este agente en estado líquido en las condiciones de la reacción,

- a continuación, se añade el (M)ADAME, y

50 - una vez que se ha introducido 0 a 30% de la estequiometría del ADAME en el reactor, se añade continua y simultáneamente el resto de agente cuaternizante, el resto del (M)ADAME y el agua hasta la obtención de la concentración deseada de sales cuaternarias,

55 - y, en el caso en que el agente cuaternizante se introduce en estado gaseoso a la temperatura de reacción, la reacción se efectúa en presencia de oxígeno y se aplica una presión de manera que el agente cuaternizante sea líquido a la temperatura de reacción, y, al final de la reacción, se disminuye progresivamente la presión hasta la presión atmosférica y simultáneamente se aplica una relación en caudal volumétrico de gas total a la salida del reactor referida al caudal volumétrico de oxígeno introducido en el reactor inferior a 100.

60 El procedimiento anterior de acuerdo con el documento WO89/07 588 aporta mejoras notables al procedimiento según el documento EP-B-250 325. Sin embargo, se ha encontrado que la pureza con la que se obtienen las sales cuaternarias es todavía insuficiente. Así, este procedimiento permite reducir significativamente el contenido de ácido (met)acrílico procedente de la hidrólisis del (M)ADAME. En contraste, el mismo conduce a un (M)ADAMQUAT BZ que contiene una cantidad importante de alcohol bencílico (500 a 2600 ppm), impureza resultante de la hidrólisis del cloruro de bencilo y que hace el (M)ADAMQUAT BZ inadecuado para su utilización en polimerización.

65 Por otra parte, el documento FR 2 788 767 describe un procedimiento de preparación de soluciones acuosas de sales insaturadas de amonio cuaternario, que incluyen el ADAMQUAT BZ, procedimiento según el cual la reacción

se conduce en un reactor tubular con la introducción del atente cuaternizante por el fondo del reactor e introducen del ADAME y del agua en cabeza del reactor. La reacción tiene lugar a una presión que va de 10 a 20 bares.

La Sociedad Solicitante ha buscado por tanto condiciones operatorias de preparación de soluciones acuosas de ADAMQUAT BZ y de MADAMQUAT BZ, que sean capaces de minimizar las impurezas citadas anteriormente, a fin de proponer esta sal en solución acuosa de muy alta calidad analítica, produciendo al mismo tiempo la duración de la reacción.

Este nuevo procedimiento, que constituye por tanto el objeto de la presente invención, se caracteriza por el hecho de que se conduce la reacción en régimen continuo a la presión atmosférica en un reactor que funciona según la tecnología del reactor perfectamente agitado (véase Techniques de l'Ingénieur, volumen J3 Génie des Procédés - Réacteurs - Procédés Industriels).

Con relación a los procedimientos conocidos de lotes, el procedimiento de la invención permite mejorar la productividad, reducir el volumen de reacción y mejorar así la seguridad, ofreciendo al mismo tiempo la ventaja de proporcionar un producto de calidad constante.

Por otra parte, se conduce generalmente la reacción de acuerdo con la invención, con una relación molar de (M) ADAME al cloruro de bencilo que está comprendida entre 1 y 1,1, en particular entre 1,02 y 1,05. En cuanto a la relación de los ... de introducción cloruro de bencilo/agua, la misma está comprendida generalmente entre 1,8 y 2,5, en particular entre 2 y 2,2.

La reacción de acuerdo con la invención se conduce generalmente con un tiempo de residencia de 1 a 8 horas, en particular entre 2 y 6 horas. La temperatura está comprendida generalmente entre 25 y 55°C, en particular entre 35 y 50°C.

De acuerdo con un modo de realización particularmente preferido, se llena inicialmente el reactor con una solución acuosa de cloruro de (met)acrililoxietilbencildimetilamonio a 75-80% en peso y se introduce a continuación simultáneamente el agua, el (M)ADAME y el cloruro de bencilo.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención se conduce por otra parte ventajosamente en presencia de al menos un estabilizador, seleccionado particularmente entre el 3,5-diterc-butil-4-hidroxitolueno, el éter metílico de hidroquinona, la hidroquinona, el catecol, el terc-butil-catecol y las mezclas de estos estabilizadores, siendo el contenido de agente(s) estabilizador(es) particularmente de 20 a 2000 ppm, con preferencia de 100 a 1200 ppm con relación a la solución acuosa de cloruro de (met)acrililoxietilbencildimetilamonio.

El procedimiento de acuerdo con la invención se conoce además ventajosamente en presencia de al menos una gente secuestrante para metales seleccionado particularmente entre el ácido dietileno-triamina-penta-acético, la sal pentasódica del ácido dietileno-triamina-penta-acético, el ácido N-hidroxietil-etileno-diamina-triacético y la sal trisódica del ácido N-hidroxietil-etileno-diamina-triacético, siendo el contenido de agente(s) secuestrante(s) particularmente de 1 a 100 ppm, con preferencia de 5 a 30 ppm, con relación a la solución acuosa de cloruro de (met)acrililoxietilbencildimetilamonio.

De manera general, los agentes secuestrantes se añaden en la forma de una solución acuosa, dado que los mismos están disponibles generalmente en esta forma. Así, la sal pentasódica del ácido dietileno-triamina-penta-acético comercializada bajo la denominación VERSENEX 80 se presenta en la forma de una solución acuosa al 40% en peso aproximadamente.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite particularmente preparar soluciones acuosas que tienen una concentración de sales cuaternarias (I) de 50 a 85% en peso, y que contienen cantidades muy bajas de impurezas, como se ilustra en la tabla siguiente.

El ejemplo que sigue ilustra la presente invención sin limitar no obstante el alcance de la misma.

Ejemplo

Preparación de ADAMQUAT BZ

En un reactor de una capacidad de 1 litro, que funciona según la tecnología del reactor perfectamente agitado, se cargan 700 g de ADAMQUAT BZ 80 que se lleva bajo borboteo de aire y con agitación a 38°C. Se introduce a continuación simultáneamente el ADAME (estabilizado a 800 ppm de EMHQ) el agua y el cloruro de bencilo a caudales respectivos enfocados de respectivamente 75,7 g/h (0,529 mol/h), 31,5 g/h y 65,65 g/h (0,518 mol/h), es decir una relación molar ADAME/cloruro de bencilo de 1,02 y una relación ponderal cloruro de bencilo/agua de 2,084.

El caudal de retirada del producto acabado por desbordamiento es de 171,7 g/h, o sea un tiempo de residencia global de 4 horas.

ES 2 271 065 T3

Después de una puesta a régimen fijada arbitrariamente en 6 h, es decir 1,5 del tiempo de residencia, el producto se analiza por HPLC. El mismo presenta las características siguientes:

5	Análisis HPLC	Contenido (ppm)
	Ácido acrílico	3418
	Cloruro de bencilo	< 10
10	Alcohol bencílico	72

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una solución acuosa de cloruro de (met)acrililoxietilbencildimetilamonio ((M) ADAMQUAT BZ), por reacción, en presencia de agua, del (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo ((M)ADAME) con el cloruro de bencilo, **caracterizado** por el hecho de que la reacción se conduce continuamente a la presión atmosférica en un reactor que funciona según la tecnología del reactor perfectamente agitado.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que se conduce la reacción con una relación molar del (M)ADAME al cloruro de bencilo que está comprendida entre 1 y 1,1, en particular entre 1,02 y 1,05.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** por el hecho de que se conduce la reacción con una revelación de los caudales de introducción cloruro de bencilo/agua comprendida entre 1,8 y 2,5, en particular entre 2 y 2,2.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por el hecho de que se conduce la reacción con un tiempo de residencia de 1 a 8 horas, en particular entre 2 y 6 horas.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** por el hecho de que se conduce la reacción a una temperatura de 25 a 55°C, en particular de 35 a 50°C.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por el hecho de que se llena inicialmente el reactor con una solución acuosa de cloruro de (met)acrililoxietilbencildimetilamonio al 75-80% en peso y se introduce a continuación simultáneamente el agua, el (M)ADAME y el cloruro de bencilo.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por el hecho de que el mismo se conduce en presencia de al menos un estabilizador, seleccionado particularmente entre el 3,5-diterc-butil-4-hidroxitolueno, el éter metílico de hidroquinona, la hidroquinona, el catecol, el terc-butil-catecol y las mezclas de estos estabilizadores, siendo el contenido de agente(s) estabilizador(es) particularmente de 20 a 200 ppm, con preferencia de 100 a 1200 ppm con relación a la solución acuosa de cloruro de (met)acrililoxietilbencildimetilamonio.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** por el hecho de que el mismo se conduce además en presencia de al menos un agente secuestrante para metales, seleccionado particularmente entre el ácido dietileno-triamina-penta-acético, la sal pentasódica del ácido dietileno-triamina-penta-acético, el ácido N-hidroxietil-etileno-diamina-triacético y la sal trisódica del ácido N-hidroxietil-etileno-diamina-triacético, siendo el contenido de agente(s) secuestrante(s) particularmente de 1 a 100 ppm, con preferencia de 5 a 30 ppm, con relación a la solución acuosa de cloruro de (met)acrililoxietilbencildimetilamonio.