

1961 JUN 20 1961

I- 21.322

A 56.590

Case Bl. 39319/29 AMS/IJ
(AMS)



268417

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 20 de Junio de 1961, con el nº 268.417

en

ESPAÑA

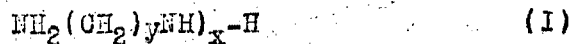
por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN PRODUCTO DE CONDENSACION DE POLI(ALCOHILEN) POLIAMINA-EPIHALOHIDRINA"

El presente invento se refiere a productos de condensación de una epihalohidrina y una poli(alcoholeno)poliamina de la fórmula:

5



donde x es un número que tiene un valor promedio de 2 a 6, incluyendo números enteros así como números mixtos, e y es un número entero que tiene un valor de 4 a 8, preferiblemente 6,

268417



y a un procedimiento para la preparación de tales productos de condensación.

El invento se refiere además a un aducto de óxido de (C₂-C₃)-alcohileno de dicho producto de condensación poli(alcohileno)poliamina-epihalohidrina, y a un procedimiento para preparar el aducto.

La producción de productos de condensación de polietilenopoliaminas con halohidrinias es conocida. Sin embargo, tales productos son generalmente de peso molecular bajo, relativamente, a causa de la dificultad de obtener productos de peso molecular elevado de este tipo sin tropezar con la gelación. Estos productos de condensación de peso molecular bajo se han propuesto como agentes floculantes, y es bien sabido que, cuanto mayor es el peso molecular del agente floculante, más eficiente es en general su acción. La dificultad con los productos de condensación conocidos de este tipo ha sido que, al intentar obtener productos de peso molecular elevado, resultan o bien geles insolubles que son difíciles de manejar, o bien se obtienen productos con una estabilidad tan pobre que tienen que usarse dentro de pocas horas de su fabricación. De hecho tales productos de condensación se gelifican con tanta facilidad que han constituido la base de resinas de cambio aniónico según se describe en las patentes americanas 2.469.683 y 2.469.692.

De acuerdo con el presente invento, se ha encontrado que pueden obtenerse productos de condensación que tienen peso molecular extraordinariamente alto, en comparación con los productos de condensación polialcohileno-poliamina-epihalohidrina conocidos hasta ahora, y que están todavía en estado soluble y se manejan fácilmente, por condensación de una epiha-



208417

lohidrina con una poli(alcoholeno)poliamina de la fórmula indicada arriba.

Más específicamente, el procedimiento del presente invento se caracteriza porque se hace reaccionar una epihalohidrina con una poli(alcoholeno)poliamina de la fórmula:



en la que x es un número entero que tiene un valor de 2 a 6, e y es un entero que tiene un valor de 4 a 8, o con una mezcla de tales poli(alcoholeno)poliaminas en las que x tiene un valor promedio de 2 a 6 e y es un entero que tiene un valor de 4 a 8, haciendo reaccionar dicha epihalohidrina en una cantidad de 0,20 a 0,40 gramos-mol por 100 gramos de poliamina o mezclas de poliaminas, y realizando la reacción en 2 operaciones seguidas, de las cuales la primera consiste en añadir gradualmente 70 a 90% en peso de la cantidad total de epihalohidrina usada sobre la poli(alcoholeno)poliamina, que se mantiene a una temperatura de 60-85°C., y, poco después de que se ha iniciado la adición de epihalohidrina, añadir sobre la mezcla una cantidad de hidróxido sódico o potásico que es un equivalente molar de la epihalohidrina usada en la primera operación y seguir esta con una segunda operación que consiste en ajustar primeramente la mezcla de reacción, con ácido sulfúrico, a un pH de 9,0-9,5, y añadir luego el resto de la epihalohidrina, junto con un equivalente molar de hidróxido sódico o potásico, terminando la condensación cuando la viscosidad de la mezcla ha alcanzado un valor comprendido entre 6 y 11 poises y, si se desea, después de que la mezcla se ha enfriado a temperatura ambiente, someter el producto de condensación a un agente reductor o blanqueante.



28417

Preferiblemente, el valor de x en la fórmula (I) es de 2 a 4, pero puede usarse una mezcla de poli(hexametileno)poliaminas en la que el valor promedio de x puede llegar a ser hasta 6. Preferiblemente se usa de 0,25 a 0,3 gramo-molas de epihalohidrina por 100 gramos de la poliamina.

La epihalohidrina puede ser cualquiera de entre la epiclorohidrina, epibromohidrina, epiyodohidrina, o mezclas de las mismas. Preferiblemente, desde el punto de vista del coste, se usa la epiclorhidrina. La poli(hexametileno)poliamina puede estar constituida por di(hexametileno)triamina, tri(hexametileno)tetramina, tetra(hexametileno)pentaamina, hexa(hexametileno)-heptaamina, o mezclas de las mismas en las cantidades deseadas. Preferiblemente, la poliamina de partida es una de las tres poliaminas primeramente citadas arriba o mezclas de las mismas, incluyendo las calidades técnicas tal como se encuentran normalmente disponibles en el comercio, que pueden contener una proporción preponderante de una de dichas poliaminas, especialmente la di(hexametileno)triamina, con cantidades más pequeñas de las otras poliaminas mencionadas. Un ejemplo de un producto comercial de este tipo es el que se vende con el nombre registrado de "amine 248" por la E.I. duPont de Nemours & Company.

La epihalohidrina y la poliamina de la fórmula arriba indicada pueden hacerse reaccionar en medio acuoso. Así por ejemplo, la amina puede disolverse en agua para dar una solución que puede tener una concentración desde 5% hasta saturación, siendo completamente prácticas las concentraciones del orden de 50% en peso. Una gran proporción de la cantidad total de epihalohidrina que hay que usar en la reacción se añade gradualmente mientras se mantiene la solución de la amina a una



3417

temperatura de, aproximadamente 60-85°C., o mayor. Preferible-
mente, la temperatura está en las proximidades de 70-80°C. Des-
pués de iniciar la adición de la epihalohidrina, se añade sosa
cáustica o potasa cáustica en una proporción tal que retenga
5 el haluro de hidrógeno liberado por la reacción. Esto alcanza
a 1 mol de álcali por mol de epihalohidrina añadida. Como la
epihalohidrina tiende tendencia a destruirse por el álcali, es
esencial controlar la adición del álcali de tal manera que la
epihalohidrina tenga una oportunidad para mezclarse con la
10 poliamina y reaccionar con ella antes de que se añadan cantida-
des sustanciales de álcali. En efecto, la adición de álcali
poco después del mezclado de la epihalohidrina en la poliamina
tiene como resultado favorecer la reacción del haluro de hidró-
geno liberado con el álcali, impidiendo así que este último
15 destruya la epihalohidrina. En esta fase preliminar, en la que
se añade la mayor parte de la epihalohidrina, la proporción al-
canza aproximadamente 70-90% en peso de la cantidad total de
epihalohidrina que hay que usar. Una vez completada la adición
de esta primera proporción preponderante de la epihalohidrina
20 y la cantidad molar equivalente de álcali, se ajusta el pH a
un valor de 9,0-9,5, aproximadamente, con ácido sulfúrico, y,
en este momento, se añade el resto de la epihalohidrina junto
con la cantidad molar equivalente del álcali, controlando la
adición para que la mezcla tenga una viscosidad comprendida en-
25 tre aproximadamente 6 y 11 poises o entre, aproximadamente U y
W, Gardner-Holdt, a una concentración de 25%-31% de sólidos y
a temperatura ambiente (+25°C). Cuando la viscosidad ha alcanza-
do este punto, el producto de condensación está esencialmente
completado y la reacción se termina efectivamente enfriando el
30 lote a temperatura ambiente. El pH puede ajustarse también a



208417

5,5-7,0 aproximadamente, mediante adición de ácido sulfúrico pero esto puede ser o no necesario. El producto neutralizado o acidificado así obtenido puede filtrarse para mejorar su claridad.

5

Es conveniente someter el producto de reacción a un agente reductor o agente blanqueante tal como formaldehído sulfoxilato, sódico sulfito sódico u otro bisulfito, metabisulfito, o hidroxulfito de metal alcalino, particularmente cuando se emplean como material de partida mezclas comerciales de poliamina. Resulta sorprendente que la estabilidad de los productos mejora notablemente por este tratamiento.

10

15

La cantidad del agente reductor puede variar, según sea la mezcla de reacción particular. Puede ser desde, aproximadamente, 1/2% hasta 5% en peso, basado sobre el peso del producto de condensación. Una proporción preferida es, aproximadamente, 3-4% en peso. El agente blanqueante puede añadirse sencillamente según se ha indicado sobre la solución acuosa del producto de condensación después de que ha sido ajustado a un pH de 5,5-7,0, aproximadamente. Luego se calienta la mezcla durante un periodo hasta de 1-2 horas a 45-90°C., aproximadamente, preferiblemente de unos 50-60°C. Este tratamiento hace que el producto sea de color más claro y elimina subproductos que algunas veces hay presentes y tienden a originar gelación por reposo. Después del tratamiento con el agente blanqueante, la masa de reacción se filtra para eliminar todo sedimento. El producto obtenido está mejorado en cuanto a color y claridad, y tiene menos tendencia a depositar sedimento por reposo. El producto obtenido de este modo está grandemente mejorado en cuanto a estabilidad al almacenaje, especialmente a concentraciones de 25% y mayores, y por encima de la temperatura ambien-

20

25

30



258417

te.

Otro aspecto del presente invento se refiere a aductos de un óxido (C_2-C_3) y a los productos de condensación poli (alcohileno)poliamina-epihalohidrina descritos arriba, y a un procedimiento para preparar los aductos.

El procedimiento se caracteriza por ajustar un producto de condensación tal a un pH de 6 o 7 y a una temperatura de 45-85°C., y luego hacerle reaccionar con 0,5-1,5 moles de óxido de etileno u óxido de propileno, o una mezcla de ambos óxidos, por cada átomo de nitrógeno que haya en dicho producto de condensación, mientras se mantiene la temperatura en los límites indicados, y si se desea, someter el aducto resultante a la acción de un agente reductor o blanqueante. Preferiblemente, se usa, aproximadamente, 1,2-1,4 moles de óxido por cada átomo de nitrógeno que haya en el producto de condensación.

El óxido de (C_2-C_3)-alcohileno se añade en una cantidad de 20-150%, aproximadamente, en peso, del producto de condensación, mientras se mantiene la temperatura en los límites señalados, preferiblemente 70°C., aproximadamente. El óxido puede añadirse en forma de un gas o un líquido a presión. Durante la reacción, la viscosidad del producto aumenta generalmente algo, su pH sube y el producto se hace soluble en sistemas altamente alcalinos, incluso hasta un pH de aproximadamente 14. El óxido de etileno se prefiere generalmente porque dá un producto de solubilidad mucho mejor y de mayor eficiencia en los medios fuertemente alcalinos. Puede usarse también una mezcla de óxido de etileno y óxido de propileno.

En el aducto de óxido así obtenido, se cree que los grupos hidroxialcohilo introducidos reemplazan en la mayoría de los casos a átomos de hidrógeno sobre cualquiera de los



268417

átomos de nitrógeno de amina secundaria o primaria. Posiblemen-
 te, en algunos casos, una parte del óxido se añade a átomos de
 nitrógeno de amina terciaria para formar grupos amonio cuater-
 nario. Sin embargo, ha de sobrentenderse que el invento no es-
 5 tá limitado por tales conjeturas teóricas, ya que los produc-
 tos obtenidos son de naturaleza muy complicada.

Los aductos de óxido de alcoholeno pueden tratarse
 luego con cualquiera de los agentes reductores que se han men-
 cionado anteriormente, del mismo modo que el producto de con-
 10 densación poli(alcoholeno) poliamina-epihalohidrina descrito
 arriba.

Los productos obtenidos de acuerdo con el presente
 invento encuentran numerosas aplicaciones, incluyendo el uso
 como agentes floculantes para mejorar la filtrabilidad y la
 15 separación por sedimentación y decantación de licores acuosos
 que contienen partículas finamente divididas suspendidas en
 los mismos, así como clarificación de suspensiones en líquidos,
 especialmente líquidos acuosos. Para este fin, pueden emplear-
 se a cualquier pH, La cantidad de agente floculante usada pue-
 20 de ser desde 0,001 a 5% en peso, basado sobre el peso de mate-
 ria suspendida, contenida en la suspensión.

Estos agentes auxiliares de floculación pueden em-
 plearse en los límites de pH indicados para el tratamiento de
 suspensiones que contienen materias inorgánicas y orgánicas
 25 o mezclas de las mismas. Entre los ejemplos figuran las aguas
 de alcantarillas, residuos de fábricas de conservas, suspen-
 siones de carácter ácido, neutro o alcalino dentro de los
 límites de pH indicados que se obtienen como resultado de li-
 xiviación ácida o alcalina de minerales, suspensiones obteni-
 30 das en forma de aguas naturales que contienen sedimentos y to-



268417

das clases de otros líquidos residuales obtenidos como resultado de operaciones industriales o sanitarias.

Otros usos afines son los que se refieren a la recuperación o tratamiento de arcillas, a la preparación de pigmentos, incluyendo la dispersión de los mismos en pastas de pigmentos o composiciones de impresión de pigmento y tejido, y en la producción de materiales textiles y de papel. En la producción de papel, pueden emplearse para mejorar la deposición de cargas minerales tal como arcilla, sobre la pulpa de papel y para mantener el agua blanca en estado esencialmente claro. En la formación de papeles, pueden emplearse también como adjuntos al alumbre o en sustitución del mismo.

Los productos del presente invento son también útiles para comunicar a los papeles resistencia en húmedo. Para este fin, pueden introducirse en el papel, bien sea en el batidor o en la caja de cola, después de secado parcial del papel y la cantidad empleada puede ser desde, aproximadamente 0,1 a 5% en peso, o más, basado en el peso seco de fibras que constituyen el papel.

Los productos son útiles como se ha indicado para dispersión de pigmentos y también para la dispersión de agentes pesticidas tal como insecticidas, fungicidas y acaricidas, especialmente en medios acuosos. Para este fin, como en el caso de la dispersión de pigmentos, la proporción del producto de condensación empleado puede variar desde aproximadamente 0,1 a 4% en peso, basado sobre el peso del material que hay que dispersar.

Los productos del presente invento, blanqueados o sin blanquear, se caracterizan por una eficiencia notable, particularmente en su empleo como agentes de floculación, en



238417

comparación con los productos de condensación de poliamina-epihalohidrina conocidos, Considerando como base su coste relativo, los productos del presente invento tienen en general una eficiencia triple de la de los productos de condensación análogos de epihalohidrina y dietilenotriamina. Los productos del presente invento, como se ha dicho anteriormente, se caracterizan por un peso molecular relativamente alto. La viscosidad de los productos de condensación en soluciones acuosas de una concentración determinada, tal como por ejemplo 25% en peso, puede ser hasta 10 veces mayor que la de una solución acuosa correspondiente de productos de condensación conocidos de epihalohidrina con dietileno triamina.

En los ejemplos que se dan a continuación, que son ilustrativos del presente invento, las partes y porcentajes se refieren a peso, a menos que se indique otra cosa. Igualmente, la expresión "sólidos de resina" se refiere al peso del producto de condensación en forma amina libre; "sólidos totales" incluye también componentes inorgánicos, tal como la cantidad de cloruro sódico y ácido sulfúrico combinada con el condensado en forma salina.

EJEMPLO 1

Sobre 300 gramos de una calidad técnica de una poli(hexametileno)poliamina de fórmula I, en la que el valor promedio de x es aproximadamente 2,7 conteniendo aproximadamente 50% en peso de bis(hexametileno)triamina, aproximadamente 35% de poliaminas de peso molecular alto de fórmula I en la que x es 3 o mayor, y aproximadamente 10% de una mezcla de hexametilendiamina, adiponitrilo, ϵ -aminocapronitrilo, y 2-cianociclopentilidenoimina (Amine 248 de duFont) se añadieron



238417

321 gramos de agua y la mezcla se calentó a 75°C. Se añadieron 60 gramos de epíclorohidrina, gota a gota, agitando bien. La adición de hidróxido sódico al 50% se comenzó después de haber añadido 80% de la epíclorohidrina. Las adiciones se efectuaron luego simultáneamente a una velocidad tal que quedaba 25% del álcali después de adición de la epíclorohidrina. Después de completar la adición del álcali, se añadieron 338 gramos de una solución de ácido sulfúrico al 24,3%. La viscosidad fue 1,0 poise y el pH 9,6.

Se hicieron adiciones incrementales de epíclorohidrina y los equivalentes correspondientes de hidróxido sódico al 50% hasta que la viscosidad alcanzó 8,5 poises aproximadamente. Esto exigió 10,3 gramos de epíclorohidrina y 9,2 gramos de solución alcalina al 50%. Después se añadieron 87 gramos de agua y 205 gramos de solución de ácido sulfúrico al 24,3%. La solución de sólidos de resina al 24,8% tenía una viscosidad de 6,5 poises y un pH de 5,8. La cantidad total de epíclorohidrina usada era igual a 70,2 gramos.

EJEMPLO 2

La solución del ejemplo 1 se estabilizó con 10,3 gramos (3% del total de sólidos de resina) de hidrosulfito sódico calentando y agitando a 60° C durante 1-1/4 horas. La viscosidad final fue de 6 poises y el pH 5,8. Una solución de sólidos de resina al 20% tenía una viscosidad de 2,5 poises y una solución al 15%, una viscosidad de 1,0 poise.

Sólidos totales encontrados sobre una solución de resina al 15% : 23,3%.

Sólidos totales calculados sobre una solución de resina al 15%: 23,3%.



268417

EJEMPLO 3

Sobre 300 gramos de di(hexametileno) triamina se
añadieron 330 gramos de agua. La mezcla se agitó a 75°C. duran-
te la adición de 60 gramos de epíclorohidrina. Simultáneamente
se añadieron 52 gramos de solución de hidróxido sódico al 50%
que se comenzó después de haber añadido 75% de los 60 gramos
de epíclorohidrina, y era completa en un 60% después de termi-
nada la epíclorohidrina. Cuando se completó la adición del ál-
cali se añadieron 338 gramos de una solución de ácido sulfúri-
co al 24,3%. La viscosidad fué aproximadamente 0,5 poises y el
pH 10,0.

Se hicieron de tiempo en tiempo adiciones incremen-
tales de 25,1 gramos de epíclorohidrina y 20,0 gramos de hidró-
xido sódico al 50 %, hasta que la viscosidad alcanzó 6,5 poi-
ses. Luego se ajustó el pH a 7,9 por adición de 135 gramos de
solución de ácido sulfúrico al 24,3 % y 75 gramos de agua. La
viscosidad fué de 10 poises. Se añadieron 33 gramos de agua
y 75 gramos de una solución de ácido sulfúrico al 24,3% para
llevar los sólidos de resina a 24,8%. En este momento, la vis-
cosidad era de 6,5 poises y el pH 5,5. La cantidad total de
epíclorohidrina usada fué de 85 gramos.

EJEMPLO 4

Sobre la solución anterior, se añadieron 10,7 gra-
mos de hidrosulfito sódico, o 3% en peso con respecto a sólidos
de resina totales. La solución se calentó a 60° C durante 1 ho-
ra, agitando la solución de sólidos de resina al 24,6% tenía
una viscosidad de 6,2 poises. Las viscosidades a soluciones de
resina de 20 y 15% fueron, respectivamente de 2,6 y 1,1 poises.

268417



5 2-aminocapronitrilo, y 2-cianocidopentilidenoimina (Amine 248 de duPont) se añadieron 721 gramos de agua, y la mezcla se calentó a 75° C. Se añadieron 135 gramos de epíclorohidrina gota a gota, con buena agitación. La adición de 117 gramos de hidróxido sódico al 50% se comenzó después de completada la adición de aproximadamente 70% de la epíclorohidrina. Después se efectuaron las adiciones simultáneamente a una velocidad tal que quedaba por añadir 50% del álcali después de la adición completa de la epíclorohidrina. Después de completada la adición del álcali, se añadieron 759 gramos de una solución de ácido sulfúrico al 25%. La viscosidad fué de 1,4 poises y el pH 9,7.

15 Se hicieron adiciones incrementales de epíclorohidrina y de los equivalentes correspondientes de solución de hidróxido sódico al 50% sobre 1191 gramos de la solución arriba citada hasta que la viscosidad alcanzó unos 20 poises. Esto exigió 13,3 gramos de epíclorohidrina, 8,5 gramos de hidróxido sódico al 50%, 134 gramos de H₂SO₄ de 25% y 85 gramos de agua. Después de adición completa del álcali, se añadieron 100 gramos de una solución de ácido sulfúrico al 25%. Esta fué seguida de 11,5 gramos de hidrosulfito sódico, y la solución resultante se calentó durante 2 horas a 60° C. La solución de sólidos de resina de 24,8% tenía una viscosidad de 11,0 poises y un pH de 6,5.

25 (b) Sobre 267 gramos de la solución de la resina acuosa que contenía resina de 24,8% obtenida en la parte (a) indicada aquí, se añadieron 39 gramos de óxido de etileno por evaporación en un sistema cerrado equipado con un agitador rápido. El tiempo de la adición fué de siete horas, la presión de C a 15 cm. de mercurio por encima de la presión atmosférica

30

268417



y la temperatura 65-70° C. La reacción se completó cuando se había consumido todo el óxido de etileno y se mantuvo una presión negativa en el sistema a 70° C. o mayor. En este momento se añadieron 85 gramos de agua y 30 gramos de una solución al 25% de ácido sulfúrico para llevar los sólidos de resina a 25% con un $\text{pH} = 7,7$.

Las viscosidades de la solución al 25% y de una solución diluida a 15% fueron, aproximadamente 4,0 poises y 0,85 poises, respectivamente. Los sólidos totales encontrados sobre una solución de resina al 15% fueron: 21,1% calculado 21,2%.

EJEMPLO 7

(a) Sobre 200 gramos de di(hexametileno)triamina, se añadieron 214 gramos de agua. La mezcla se agitó a 75° C durante la adición de 72 gramos de epíclorohidrina. Simultáneamente se añadieron 56 gramos de una solución de hidróxido sodico al 50% que se comenzó despues de haber añadido aproximadamente 75% de los 72 gramos de epíclorohidrina, y era completa en 60% despues de completada la epíclorohidrina. Cuando se completó la adición del álcali, se habian añadido 394 gramos de una solución al 25% de ácido sulfúrico. La viscosidad fué aproximadamente de 3 poises y el $\text{pH} 9,0$.

(b) Sobre 497 gramos de la solución de sólidos de resina de 24,9% de la parte (a) se añadieron 85,5 gramos de óxido de etileno a lo largo de un periodo de cinco horas, en un sistema cerrado, mantenido a unos 75° C. Cuando no era evidente nada de presión por nuevo calentamiento del sistema cerrado y se habian consumido la totalidad del óxido de etileno, se añadieron 257 gramos de agua con 30,0 gramos de una solución de ácido sulfúrico al 25%. A 25° C se añadieron 5 gramos

268417



de hidrosulfito sódico, y la solución se calentó a 60 ° C durante 1-1/4 hora.

La solución de resina de 25,1% tenía una viscosidad de 1,6 y 0,55 poises a 15% pH = 7,5.

5 Sólidos totales encontrados para una solución de resina al 15% : 20,9 %.

Sólidos totales calculados para una solución de resina al 15% : 20,4%.

EjemPLO 8

10 (a) Sobre una mezcla de 100 gramos de la misma calidad técnica de poli(hexametileno)poliamina que se usó en el Ejemplo 6 (a) y 100 gramos de bis(hexametilenotriamina) en 214
15 gramos de agua se añadieron simultáneamente 40 gramos de epíclorohidrina y 34,5 gramos de una solución de hidróxido sódico al 50%. Las adiciones se hicieron de tal manera que quedaba por
añadir aproximadamente un tercio del álcali cuando se había consumido la totalidad de la epíclorohidrina. Después de la
20 adición completa del álcali, se añadieron 225 gramos de una solución de H₂SO₄ al 25%. Se hicieron adiciones en incrementos de epíclorohidrina y NaOH al 50% de tiempo en tiempo seguidas de la adición de H₂SO₄ al 25% para mantener el pH por debajo de
10. Cuando la viscosidad alcanzó 10 poises, se paró el proceso anterior. Las cantidades de epíclorohidrina, álcali, y ácido
25 sulfúrico de 25% usadas alcanzaron a 13,6 gramos, 5,7 gramos y 141,0 gramos, respectivamente. Una solución de resina al 25% de la resina anterior tenía una viscosidad de unos 10 poises y un pH de 7,8.

30 Sobre 550,5 gramos de la solución anterior se añadieron 4,1 gramos de hidrosulfito sódico, y la solución se ca-



238417

lento durante 1-1/4 horas a 75-80°C. La solución se rebajó a resina de 23,7 % por la adición de solución de H₂SO₄ al 25%. Se encontró que la viscosidad y el pH eran de 9 poises aproximadamente y 6,9 respectivamente.

5

(b) Sobre 497 gramos de la solución de 24,9% de sólidos de resina de la parte (a) se añadieron 85,5 gramos de óxido de etileno a lo largo de un período de cinco horas en un sistema cerrado mantenido a unos 75°C. Cuando no era evidente presión por nuevo calentamiento del sistema cerrado y se había consumido la totalidad del óxido de etileno, se añadieron 207 gramos de agua con 30,0 gramos de una solución de ácido sulfúrico al 25%. Se añadieron, a 25°C., 5 gramos de hidrosulfito sódico y la solución se calentó a 60°C., durante 1-1/4 horas.

10

15

EJEMPLO 9

20

Sobre 500 gramos de la solución acuosa de resina que contiene 22,7% de resina obtenida en el Ejemplo 7 (a), se añadieron sucesivamente 60 gramos de óxido de propileno y 50 gramos de óxido de etileno a lo largo de un período de 5 horas a una temperatura de 70°C-75°C., y una presión de unos 5-10cm. de mercurio por encima de la presión atmosférica. Después de completar la reacción se añadieron agua y ácido sulfúrico de 25% para poner la concentración a 25% de sólidos y el pH a aproximadamente 7,5. Luego se añadieron 7 gramos de formaldehído sulfoxilato sódico y la solución se calentó una hora a 60°C., y finalmente se filtró.

25



2384 72

EJEMPLO 10

Mejoramiento en la filtración

Se preparó una suspensión en agua que contenía 10 gramos de arcilla (caolin) por 100 ml; y que tenía un pH de 12. Esta suspensión exigió 930 segundos para filtrar 100 ml. Añadiendo 0,1% basado sobre el peso de arcilla, del condensado obtenido en el Ejemplo 1(b) sobre la suspensión, se redujo el tiempo de filtración a 174 segundos.

Los productos de los Ejemplos 7(b), 8 y 9 proporcionan también tiempos de filtración marcadamente rebajados.

EJEMPLO 11

(a) Sobre 300 gramos de la misma calidad técnica de poli(hexametileno)poliamina que se usó en el Ejemplo 6(a), se añadieron 321 gramos de agua. La mezcla se agitó a 75°C., durante la adición de 60 gramos de epíclorohidrina. Simultáneamente se añadieron 52 gramos de una solución de hidróxido sódico al 50% que se comenzó después de haber añadido aproximadamente 75% de los 60 gramos de la epíclorohidrina. Quedaban por añadir aproximadamente 38% de la carga de álcali después de completada la adición de epíclorohidrina. Cuando había sido completa la adición del álcali, se añadieron 338 gramos de una solución al 25% de ácido sulfúrico. La viscosidad era aproximadamente 1,1 poises y el pH 9,7.

Se hicieron de tiempo en tiempo adiciones incrementales de 9,1 gramos de epíclorohidrina y 8,5 gramos de un hidróxido sódico al 50% hasta que la viscosidad alcanzó 9,0 poises. Se añadieron 87 gramos de agua y 205 gramos de una solución al 25% de ácido sulfúrico para poner los sólidos de resina en 24,7% y el pH en 5,8. En este momento, las viscosidades fueron aproximadamente de 5,0 poises y, a 15% de sólidos de resina, 0,85



28341719

poises.

Sólidos totales encontrados para una solución de resina al 15%: 22,8%; calculado, 22,8%.

(b) Sobre 605,5 gramos de la solución de sólidos de resina de 24,7% de la parte (a) se añadieron 108 gramos de óxido de etileno a lo largo de un periodo de cinco horas en un sistema cerrado mantenido a unos 75°C. Cuando no era evidente presión por nuevo calentamiento del sistema cerrado y se había consumido la totalidad del óxido de etileno, la solución tenía una viscosidad de unos 8,0 poises y un pH de 9,0. Sobre 182 gramos de la solución anterior, se añadieron 2,0 gramos de hidrosulfito sódico, y la solución se calentó a 60°C. durante 1-1/4 horas.

La solución de resina de 35,7% tenía una viscosidad de aproximadamente 23 poises, y a 15% de sólidos de resina, 0,65 poises.

Sólidos totales encontrados para una solución de resina al 15%: 19,3%; calculado 19,9%.

EJEMPLO 12

Sobre 333 gramos de una solución acuosa de resina obtenida como en el Ejemplo 11(a), pero que contenía 24,9% de sólidos de resina, se añadieron 71 gramos de óxido de propileno a lo largo de un periodo de tres horas en un sistema cerrado mantenido a unos 70°C. Cuando no era evidente presión por nuevo calentamiento del sistema cerrado y se había consumido la totalidad del óxido de propileno, se añadieron 54 gramos de agua con 50 gramos de solución de ácido sulfúrico al 25%. Se añadieron, a 25°C, 4,6 gramos de hidrosulfito sódico y la solución se calentó a 60°C, durante una hora.

263417



La solución de sólidos de resina al 30% tenía una viscosidad de aproximadamente 8,0 poises, y, a sólidos de resina de 15%, 0,32 poises.

EJEMPLO 13

Clarificación de agua

Se añadió el nivel óptimo de 25 ppm; de alumbre sobre un agua turbia natural obtenido del Delaware River que contenía 325 ppm. de turbidez. Esta mezcla se agitó durante 5 minutos a 100 rpm; y luego se redujo a 30 rpm. durante 15 minutos. Después de parar la agitación la suspensión se dejó sedimentar y se eliminaron partes alícuotas del líquido sobrenadante después de 0,5 minutos y 15 minutos de tiempos de sedimentación. Las turbideces resultantes fueron 190 ppm. después de 0,5 minutos y 6,6 después de 15 minutos. Con la adición de 0,5 ppm. del condensado del Ejemplo 6(b) al tratamiento anterior, la turbidez se redujo a 21 ppm. después de un tiempo de sedimentación de 0,5 minutos. Cuando se añadieron 15 ppm. de una arcilla bentonítica en unión de 25 ppm. de alumbre y 0,5 ppm. del condensado del Ejemplo 6(b), la turbidez se redujo a 23,5 ppm. para tiempo de sedimentación 0,5 minutos y, para tiempo de sedimentación de 15 minutos 3,7 ppm.

EJEMPLO 14

Clarificación de agua

Usando el procedimiento del Ejemplo 13, se añadieron 20 ppm. de alumbre sobre un agua turbia, natural de Delaware River, que contenía 68 ppm. de turbidez. Las turbideces resultantes de 0,5 minutos y 15 minutos, fueron 58 ppm. y 3,9 ppm.

268417



5 Cuando se añadieron 0,5 ppm. del condensado del Ejemplo 6(b) en unión con 20 ppm. de alumbre, la turbidez se redujo a 22 ppm. para el tiempo de sedimentación de 0,5 minutos. Después de adición de 15 ppm. de una arcilla bentonítica con 20 ppm. de alumbre y 0,5 ppm. del condensado del Ejemplo 6(b), la turbidez de 0,5 minutos fué 12,5 ppm. y, después de 15 minutos, la turbidez fué 2,6 ppm.

EJEMPLO 15

10

Clarificación de agua

15 Se añadieron 30 ppm. de alumbre sobre un agua natural, turbia, del Delaware River que contenía 110 ppm. de turbidez. Las turbideces resultantes de 0,5 minutos y 15 minutos fueron 100 ppm y 2,6 ppm. Cuando se añadieron 0,5 ppm. del condensado en el Ejemplo 12 en unión de 30 ppm. de alumbre, la turbidez a 0,5 minutos se redujo a 50 ppm. Después de adición de 15 ppm. de una arcilla bentonítica en unión con 30 ppm. de alumbre y 0,5 ppm. del condensado del ejemplo 12, las turbideces se redujeron a 33, 5 ppm. para el tiempo de sedimentación de 0,5 minutos y 1,5 ppm. para tiempo de sedimentación de 15 minutos.

20

El condensado del Ejemplo 8(b) dió resultados análogos.

EJEMPLO 16

25

Mejoramiento en la filtración

30 Se preparó una suspensión acuosa que contenía 10 gramos de arcilla (caolín) en 100 ml. y que tenía un pH de 12. Esta suspensión requirió 930 segundos para filtrar 100 ml. Añadiendo 0,1% basado sobre el peso de arcilla de los condensados obte-

268417

1960



nidos en los Ejemplos 6(b), 11(b) y 12, los tiempos de filtración se redujeron a 174 segundos 202 segundos y 281 segundos, respectivamente.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el 30 de Junio de 1960, bajo los números 39.819 y 39.829 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

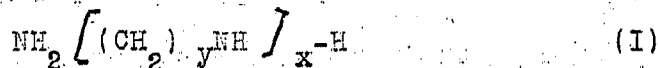
N O T A

10

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

15

1º.- Un procedimiento para preparar un producto de condensación de poli (alcoholen) poliamina-epihalohidrina, caracterizado por hacer reaccionar una epihalohidrina con una poli(alcoholen)poliamina de la fórmula



20

donde x es un entero con un valor de 2 a 6 e y es un entero con un valor de 4 a 8 o con una mezcla de tales poli(alcoholen)poliaminas, en la cual x tiene un valor medio de 2 a 6 e y es un entero con un valor de 4 a 8, siendo hecha reaccionar dicha epihalohidrina en una cantidad de 0,20 a 0,40 gram-moles por 100 grs. de poliamina o mezcla de poliaminas y llevándose a cabo la reacción en dos etapas sucesivas, la primera de las cuales consiste en añadir gradualmente de 70 a 90% en peso de la cantidad total de epihalohidrina usada a la poli(alcoholen)poliamina que se mantiene a una temperatura de 60 a 85°

25

30

268417



3 y, poco después de que se inicia la adición de la epihalohidrina, añadir a la mezcla una cantidad de hidróxido sódico o potásico que es un equivalente molar de la epihalohidrina usada en la primera operación y continuando esto con la segunda operación, que consiste en ajustar primero la mezcla de reacción con ácido sulfúrico a un pH de 9 a 9,5 y añadir luego el resto de la epihalohidrina junto con un equivalente molar de hidróxido sódico o potásico, terminándose la condensación cuando la viscosidad de la mezcla ha alcanzado un valor de entre 6 y 11 poises y, si se desea, después de que la mezcla es enfriada a temperatura ambiente, someter el producto de condensación a un agente reductor o blanqueador.

2º.- Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la reacción entre la epihalohidrina y la poli(alcohileno) poliamina se efectúa en medios acuosos.

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado porque dicha epihalohidrina es epiclorhidrina.

4º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque dicha poli(alcohileno)poliamina es di (hexametileno)triamina, tri(hexametileno)tetramina, o tetra(hexametileno)pentamina o mezclas de las mismas.

5º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque, cuando la condensación entre la epihalohidrina y la poli(alcohileno)poliamina se termina, la mezcla se ajusta a un pH de 5,5 a 7, añadiéndole ácido sulfúrico.

6º.- Un procedimiento según cualquiera de los puntos 1º a 5º, caracterizado porque dicho agente reductor o blanqueador se usa en una cantidad que fluctúa entre 0,5 y 5% referida al peso del producto de condensación.

268417



7^o.- Un procedimiento según los puntos 5^o y 6^o, caracterizado porque, después de que dicho agente reductor o blanqueador ha sido añadido a la solución acuosa del producto de condensación, ajustada a un pH de 5,5 a 7, la mezcla se calienta durante un periodo de una a dos horas a 45-90° C y la masa de reacción se filtra luego para separar cualquier sedimento de ella.

8^o.- Un procedimiento para preparar un aducto de (C₂-C₃)-óxido de alcoholeno de un producto de condensación de poli(alcoholen)poliamina-epihalohidrina, caracterizado por ajustar un producto de condensación de poli(alcoholen)poliamina-epihalohidrina obtenido por el procedimiento de cualquiera de los puntos anteriores, a un pH de 6 a 7 y a una temperatura de 45 a 85° C y hacerlo reaccionar luego con 0,5 a 1,5 moles de óxido de etileno u óxido de propileno, o con una mezcla de ambos óxidos, por cada átomo de nitrógeno en dicho producto de condensación, mientras se mantiene la temperatura dentro de los límites citados y, si se desea, someter el aducto resultante a un agente reductor o blanqueador.

9^o.- Un procedimiento según el punto 8^o, caracterizado porque dicho óxido, cuando es hecho reaccionar con dicho producto de condensación, tiene la forma de gas o de líquido a presión.

10^o.- Un procedimiento para preparar un producto de condensación de poli(alcoholen)poliamina-epihalohidrina.

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



268417

Esta memoria consta de veinticinco hojas escritas
por una sola cara.

Madrid, 1937

F.A.

Arta