



320015

P-30.943

300/239

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 21 de Diciembre de 1965, con el núm. 321.015

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMOLIMPEX MAGYAR VEGYIÁRU KULKERESKEDELMI
VÁLLALAT, entidad húngara, establecida en Bécsi utca 4,
Budapest, Hungría, por:

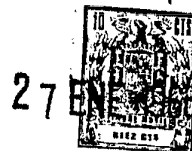
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES ACUO-
SAS DE UN PRODUCTO COPOLIMERO CON CONTENIDO DE POLIACRILA-
MIDA DE ELEVADO PESO MOLECULAR".

=====

El procedimiento según el invento concierne a la
preparación de la solución acuosa de un agente de flocula-
ción de alto peso molecular del tipo de poliacrilamida.

Los agentes de floculación del tipo de la poliacri-
lamida se utilizan en medida siempre creciente en la in-
dustria de elaboración de minerales y de carbón, y en ins-
talaciones de purificación de aguas potables y de aguas
residuales en la concentración de dispersiones finas para
la elevación de la velocidad de sedimentación. Para la
preparación de la poliacrilamida existen dos posibilida-

321015



des. Según uno de los métodos el poliacrilonitrilo es sometido a una hidrólisis ácida, mientras que según el otro método se polimeriza el monómero de acrilamida. En el último caso se forma primero la amida del monómero de acrilonitrilo por medio de una hidrólisis ácida y después se polimeriza la acrilamida. Por utilización del segundo método se puede producir un producto significativamente más activo y estable de peso molecular más alto.

El segundo método consta de tres procesos parciales. Los tres procesos parciales son consecutivamente los siguientes: a) hidrólisis del acrilonitrilo monómero con ácido sulfúrico; b) neutralización del producto de la hidrólisis; c) polimerización de la acrilamida.

La hidrólisis del acrilonitrilo monómero se efectúa de acuerdo con el último procedimiento con ácido sulfúrico al 83-84% a la temperatura de aproximadamente 90°C. El tiempo de reacción es de 30 a 60 minutos y como inhibidor de polimerización se utilizan flor de azufre o virutas de cobre (DRB 631592). La ejecución de la hidrólisis en atmósfera de aire necesita un gran cuidado, ya que la temperatura sube fácilmente alto y por causa de la reticulación el producto de hidrólisis resulta inutilizable. Para evitar la reticulación, se llevó a cabo un procedimiento continuo de sistema cerrado, disminuyéndose el tiempo de reacción a 8-10 minutos, mientras que la temperatura de reacción pudo ser elevada sin peligro de reticulación a 200°C (patente austriaca n° 219850).

La neutralización de la solución de acrilamida obtenida en el transcurso de la hidrólisis, con reacción ácida, o la separación de la acrilamida y el ácido sulfúrico, se



pueden llevar a cabo según diversos métodos. Como agente de neutralización se utiliza carbonato de sodio, gas amoniaco o lechada de cal, mientras que las sales obtenidas se pueden separar por vía de filtración o de enfriamiento. Existe la posibilidad de la recuperación de la acrilamida con ayuda de un disolvente, por ejemplo alcohol isopropílico, así como la recuperación de la acrilamida desde la solución neutralizada por vía de la destilación en vacío.

La ejecución de la polimerización puede tener lugar en fase sólida o en fase líquida. En la fase sólida la polimerización se efectúa bajo alto vacío, eventualmente bajo la acción de rayos Röntgen (Schultz y otros, Makromol. Chem., 12, 1.961, pags. 20-34, Restaino y otros, Journ. of Am. Chem. Soc., 1.956, 78, páginas 2.939-2.943). La ejecución de la polimerización en fase líquida es más sencilla. El proceso de polimerización se lleva a cabo con un valor de pH de aproximadamente 8 en presencia de activadores del tipo de persulfato. De la bibliografía técnica especializada se desprende que en el transcurso de la polimerización en fase líquida no se puede sobrepasar la concentración del 10% de monómero de acrilamida, ya que se puede obtener un producto final insoluble en agua exclusivamente en el caso de una concentración de partida en monómero de menos de 10%. Cuando la concentración del monómero en la mezcla de polimerización es de más de 10%, resulta en el transcurso de la polimerización un producto gelatinoso insoluble en agua que no es apropiado para la utilización como agente de floculación (véase la patente austriaca nº 219850). Según otro método, la polimerización de la acrilamida se lleva a cabo en presencia de inhibidores (por ejemplo sales de cobre). Se obtiene entonces un producto de polimerización soluble en agua,

321015

27



pero el peso molecular del producto es relativamente bajo y además no se puede utilizar o aprovechar para su empleo como agente de floculación (DAS 1068013).

5 La finalidad del invento es la preparación de la solución acuosa de dicho agente de floculación a base de poliacrilamida, que supera a los productos conocidos en lo referente a la acción de floculación ejercida y cuya utilización es por ésto más económica.

10 El procedimiento de acuerdo con el invento para la preparación de soluciones acuosas de un producto copolímero, con contenido en poliacrilamida de alto peso molecular, así como en poli (sal de sodio del ácido acrílico), está caracterizado porque se polimeriza el monómero de acrilamida en una solución acuosa de una concentración de más
15 de 10% en peso, convenientemente de como mínimo 20% en peso, en presencia de activadores conocidos, en el margen de pH de 7,5 a 9, a 22-80°C, convenientemente a 35°C, para obtener un producto gelatinoso prácticamente insoluble en agua, y se transforma inmediatamente el producto obtenido por medio de una vigorosa acción mecánica en una solución acuosa
20 coloidal con una concentración de aproximadamente 3% en peso.

Como producto de partida se utiliza una acrilamida o una sal de sodio del ácido acrílico, que fue preparada
25 por la hidrólisis con ácido sulfúrico de acrilonitrilo, en presencia de 0,1 a 1% de un inhibidor de sal de cobre soluble en aceite, convenientemente en presencia de oleato de cobre o de resinato de cobre. Los últimos vestigios del inhibidor de sal de cobre pueden ser separados en el transcurso de la neutralización por tratamiento con hierro metálico.
30



La solución coloidal del producto prácticamente insoluble en agua contenido se prepara disgregando el producto insoluble en agua por cizallamiento al choque con una concentración de energía mínima de la menos 0,5 calorías por litro a 0,01 cp.

5 La acción del reactivo de floculación producido con ayuda del procedimiento según el invento supera en medida considerable la acción de los productos análogos obtenidos por medio de los métodos conocidos. La elevación de la actividad está unida a ésto ya que aunque se forma por polimerización
10 un producto insoluble en agua, puede ser llevado ésto a solución acuosa. El grado de polimerización del producto está por encima de 30.000, el peso molecular medio del mismo es de más de 2.000.000 y convenientemente de aproximadamente 5.000.000. En lo que se refiere a la actividad máxima de floculación y
15 coagulación, el producto obtenido de esta manera cumple las exigencias establecidas para los compuestos polímeros sintéticos. Estas exigencias o condiciones se pueden resumir en los siguientes puntos:

- 20 1. Carácter iónico del polielectrolito de como mínimo 0,5% de solubilidad en agua.
2. Formación de moléculas de cadena de alto grado de polimerización, estando limitado el grado de polimerización solamente por la solubilidad en agua mínima deseada.
- 25 3. El siempre mayor incremento de la cohesión molar de los grupos funcionales ramificados de la molécula del polímero de cadena lineal; el momento dipolar de la molécula debe ser al menos de 5 calorías/mol.

En la ejecución del procedimiento según el invento se tienen en cuenta los siguientes puntos de vista:

30 En la hidrólisis con ácido sulfúrico del acrilonitrilo monómero no son apropiados en contraposición con los

321015

27



datos de la bibliografía técnica- ni la flor de azufre ni el azul de metileno para la inhibición del proceso. Para la finalidad de la inhibición se mostraron en el curso de la hidrólisis el sulfato de cobre, el oleato de cobre o el resinato de cobre en una concentración -referida al monómero- de 0,1 a 0,5%, como los inhibidores más apropiados. Estos son muy solubles en el medio de reacción, pero prácticamente insolubles en el medio básico de la polimerización utilizado en la segunda etapa, y se separan del sistema -por causa de su insolubilidad en la fase básica acuosa- y no obstaculizan la polimerización. La hidrólisis con ácido sulfúrico se llevó a cabo en el margen de temperaturas de 80 a 95°C, cuidándose de que la temperatura no subiese por encima de 100°C- -para evitar la reticulación-.

En la polimerización de la acrilamida monómera con un valor de pH de 8 y en la fase líquida, se busca, en presencia de activadores de persulfato de amonio y utilizando una concentración en monómero de más de 10%, preparar un producto polímero gelatinoso de consistencia de gel. Aunque -según los datos de la bibliografía técnica- los polímeros de esta clase no son apropiados para la floculación ya que son insolubles en agua, existe no distante el hecho de que cuando el macropolímero tenido por insoluble en agua por los medios tradicionales es disgregado con ayuda de una acción de cortadura o cizallamiento mecánica, de manera que el gel de poliacrilamida compuesto de moléculas gigantes o macromoléculas puede ser transformado en una solución coloidal estable que no se sedimenta y dicho producto es mucho más activo con respecto a la floculación que los agentes conocidos a este respecto. Por lo tanto no es necesario llevar



a cabo la polimerización -según las prescripciones de los procedimientos conocidos- en una concentración en monómero que está por debajo del 10%, sinó que es expresamente ventajoso que la polimerización tenga lugar con una concentración en monómero por ejemplo de 25%.

El peso molecular elevado del producto obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con el invento se comprobó con ayuda de la medición del peso molecular medido a la velocidad de caída o salida en la taza Ford normalizada en la industria de las lacas y colorantes. Los datos de análisis medidos en el embudo Ford4 son los siguientes:

<u>Material de ensayo</u>	<u>Tiempo de salida en seg.</u>
Agua (20°C)	10,0
Solución acuosa al 1% de Separan NP 10 (Dow chemical)	13,2
15 Solución acuosa al 1% del producto según el invento	17,6

La acción de floculación mejorada del producto según el invento se comprobó por medio de ensayos de comparación, cuyo resultado se puede observar en la figura aneja.

20 La comparación de la acción de floculación se efectuó en ensayo en una dispersión de caolín que contenía ilita (Rabavölgy, Hungría) de una sensibilidad de turbidez 100 g/l. De los diversos agentes de floculación se utilizó una cantidad de 40 g por m³. En la figura se representa la densidad de turbidez (g/l, a la derecha) con la altura de la columna de turbidez (mm, a la izquierda) en función del tiempo (minutos). 25 Las curvas 1, 2, 3, 4 muestran la acción del agente de floculación preparado según el procedimiento de acuerdo con el invento, mientras que la curva 5 representa la curva de sedimentación del Separan NP 10, la curva 6 representa la de la 30

321015

27 ENE



5 poliacrilamida sobrepolimerizada, la curva 7 representa la de la poliacrilamida soluble en agua conocida de menor peso molecular, la curva 8 representa la de la sal de sodio (Solakrol) del poli(ácido acrílico) soluble en agua y finalmente la curva 9 representa la de la dispersión no tratada con agentes de floculación. De la figura se puede observar claramente que la elevación de la acción de floculación al utilizar el agente obtenido por medio del procedimiento de acuerdo con el invento se verifica de manera significativa.

10 Nuevas particularidades del procedimiento de acuerdo con el invento se indican en los siguientes ejemplos.

15 En 1 mol (53 g) de monómero de acrilonitrilo se disuelve 0,5% de oleato de cobre o resinato de cobre. 1 mol (83,5%) de ácido sulfúrico es calentado a 85-95°C. El mol de monómero de acrilonitrilo que contiene inhibidor es mezclado durante el transcurso de una hora aproximadamente con el ácido sulfúrico. Después de la mezcla se mantiene la mezcla de reacción durante otras 1-1,5 horas a 90-95°C. Después, la mezcla de reacción es enfriada a 40°C y con carbonato de sodio, que es disuelto en una cantidad en agua triple calculada sobre su peso, se establece el pH de la misma en 8. La adición del carbonato de sodio se efectúa periódicamente de manera que la temperatura no sobrepase el valor de 60 a 70°C. El sulfato de sodio que se separa en el transcurso de la neutralización es filtrado o decantado, y después el filtrado es enfriado durante la noche para separar el sulfato de sodio remanente en la solución. A la mezcla monómera liberada de sulfato de sodio que contiene en su masa principal acrilamida y sal de sodio del ácido acrílico, se añade 1% de iniciador de persulfato de amonio, que fue disuelto previamente en

20

25

30



agua. La adición del iniciador se lleva a cabo con agi-
tación a una temperatura de como mínimo 35°C. Después de
la adición se deja transcurrir la reacción a 35°C durante
5 otras 2 horas, después se enfría la mezcla y se deja repo-
sar. Después del curso de algunas horas el producto obteni-
do adopta una consistencia gelatinosa algo amarillenta y
transparente. El producto tiene un contenido en agente reac-
tivo de 20-25% y en su estado primitivo es estable en el
almacenamiento y transportable. En la utilización se puede
10 preparar, a partir del producto gelatinoso por cizalla-
miento al choque de alta concentración de energía, una so-
lución acuosa de 1 a 2% que es utilizable directamente o en
estado más diluido. Para la disgregación se mostró apropia-
do un dispositivo de disgregación construido como una bomba
15 centrífuga. A partir de 54 g. de acrilonitrilo se pueden ob-
tener 70-75 kg. de producto final al 25%, cuyo peso molecu-
lar es más de 3.000.000.

El producto producido de esta manera puede ser
utilizado para la concentración de tenues dispersiones de
20 finos de minerales, de finos de carbón y de finos industria-
les de origen mineral, para la elevación de la velocidad de
sedimentación, para el aumento de la capacidad de sedimen-
tación y de filtración. Con ayuda del producto se puede
aumentar en procesos hidrometalúrgicos la velocidad de se-
25 dimentación de dispersiones de óxidos, hidróxidos o carbo-
natos metálicos, y además el producto es apropiado para coagu-
lar el contenido en material dispersante de aguas superficia-
les, es decir, para la purificación de aguas industriales y
residuales por vía de sedimentación.

30 La presente solicitud que corresponde a la presen-

321015

27



tada en Hungría, con fecha 21 de Diciembre de 1964, bajo el nº BA-1802, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

10 1.- Un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de un producto copolímero con contenido en poliacrilamida de elevado peso molecular así como en poli(sal sódica del ácido acrílico), por vía de hidrólisis con ácido sulfúrico y neutralización del monómero de acrilonitrilo, así como por polimerización del monómero de acrilamida y de la sal de sodio del ácido acrílico obtenidos,
15 caracterizado porque se polimeriza el monómero de acrilamida en una solución acuosa con una concentración de más de 10% en peso, convenientemente de al menos 20% en peso, en presencia de activadores conocidos, en el campo de pH de
20 7,5 a 9, a 22-80°C, convenientemente a 35°C, para obtener un producto gelatinoso prácticamente insoluble en agua, y después el producto obtenido es transformado por medio de una vigorosa acción mecánica en una solución acuosa coloidal de una concentración de aproximadamente 3% en peso.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1

32101527



5 caracterizado porque como material de partida se utiliza una acrilamida o sal de sodio del ácido acrílico que se prepara por hidrólisis con ácido sulfúrico de acrilonitrilo en presencia de 0,1 a 1% de inhibidor de sal de cobre soluble en aceite, convenientemente en presencia de oleato de cobre y de resinato de cobre.

10 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto prácticamente insoluble en agua producido en el curso del procedimiento de polimerización, es disgregado por cizallamiento al choque con una concentración en energía mínima de al menos 0,5 calorías por litro a 0,01 cp y es transformado de esta manera en solución acuosa.

15 4.- Un procedimiento para la preparación de soluciones acuosas de un producto copolimero con contenido de poliacrilamida de elevado peso molecular.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

20 La presente Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27 ENE 1966
P.A.

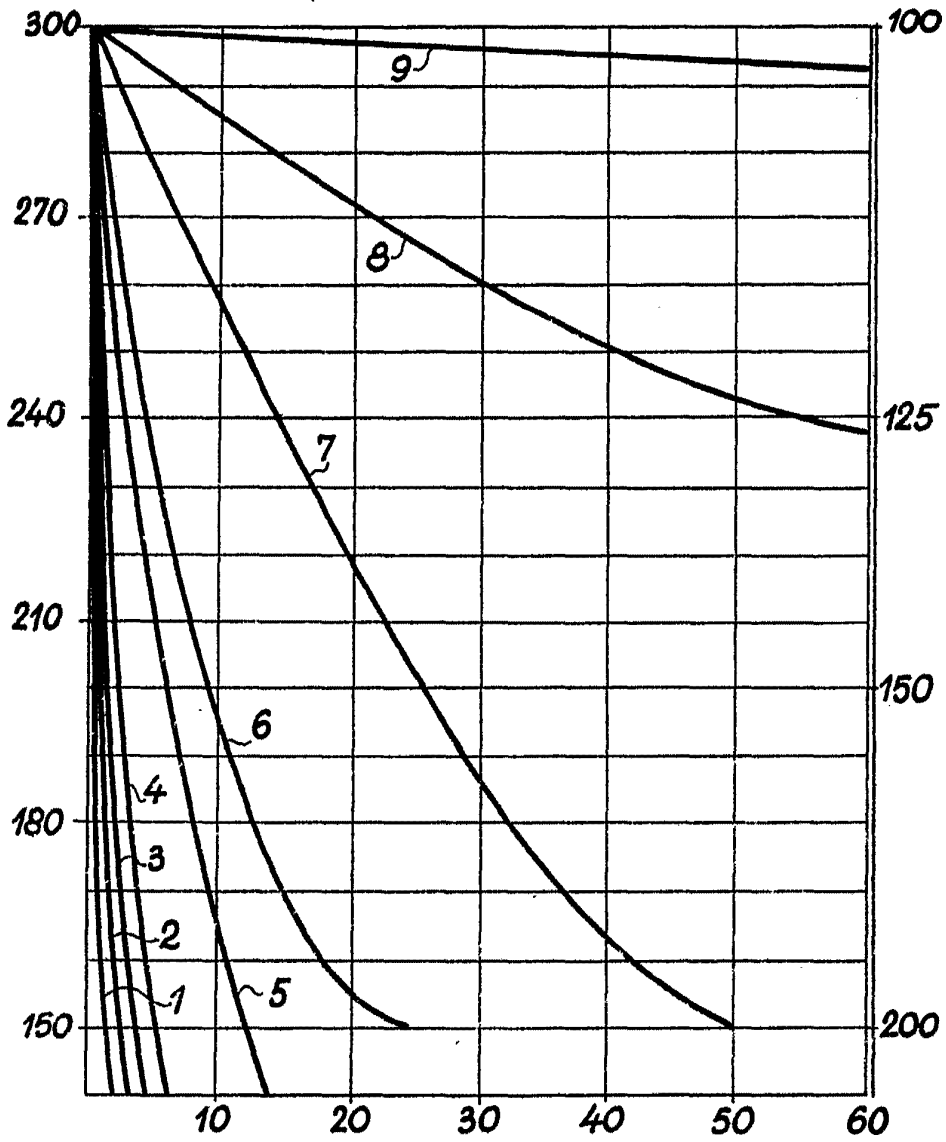
Alberto de Elzaburu
Por Poder

RE

en

ESCALA VARIABLE

321015



Liberty de Engrados
San Pedro