



21 FEB

337817

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

a favor de NALCO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana,
domiciliada en Chicago (Illinois, E.E.U.U.), 6216 West 66th
Place, por "PROCEDIMIENTO DE POLIMERIZACIÓN".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento mediante el cual se preparan polímeros a partir de monómeros hidrosolubles.

5. Se han empleado una gran variedad de técnicas de polimerización para convertir monómeros hidrosolubles, tales como acrilamida, en polímeros de alto peso molecular que son útiles en cierto número de aplicaciones. En tanto que la hidrosolubilidad es una característica de estos monómeros, muchos de los procedimientos conocidos para polimerizar estas
10. substancias son empezados formando una solución acuosa del



337817

- monómero. Se añade un catalizador tal como, por ejemplo, persulfato de potasio, a la solución acuosa y se aplica calor suficiente para efectuar la polimerización. Como que la reacción es exotérmica, es esencial que el procedimiento sea llevado a cabo en soluciones diluídas del monómero. Muchos de estos monómeros, si son polimerizados en soluciones acuosas que tienen una concentración de más de 30% de monómero, reaccionan violentamente durante la polimerización y producen una masa gomosa, no flexible, que es casi imposible manejar en operaciones subsiguientes. Un inconveniente incluso más serio que resulta del empleo de las soluciones acuosas, para polimerizar monómeros hidrosolubles, es el peso molecular inherentemente bajo del polímero que se produce. Debido a su naturaleza, las técnicas de polimerización en solución han sido conocidas durante muchos años para producir productos de peso molecular relativamente bajo, y han sido consideradas como inaceptables para la producción comercial de polímeros de elevado peso molecular, a causa de la inversa relación entre la velocidad de polimerización y el peso molecular.

- Se han desarrollado técnicas más adecuadas para la producción de polímeros hidrosolubles de peso molecular elevado partiendo de monómeros hidrosolubles, para salvar las deficiencias de los procedimientos de polimerización en solución. Uno de éstos métodos es conocido corrientemente en la técnica como un procedimiento de polimerización en emulsión inversa, en el cual una solución acuosa de uno o más monómeros hidrosolubles es emulsionada en una fase de



337817

Un objeto específico de esta invención es el obtener, mediante este procedimiento, polímeros que son extremadamente eficaces en mejorar el rendimiento funcional y la economía de las aplicaciones comerciales en las que son empleados estos polímeros.

5.

Otros objetos de la invención resultarán evidentes para los expertos en el ramo, de la siguiente descripción detallada.

10.

De acuerdo con ello se ha descubierto ahora que se puede utilizar un procedimiento perfeccionado para polimerizar monómeros hidrosolubles, a fin de producir productos poliméricos que tienen un peso molecular especialmente alto. Se ha descubierto, concretamente, que la etapa clave de este método de polimerización comprende la formación de un

15.

sistema polimerizable que incluye:

(a) Una fase suspendida que comprende una solución acuosa de al menos un monómero hidrosoluble e insaturado etilénicamente, mezclado con

20.

(b) una fase suspensora que comprende un medio de transferencia térmica, orgánico e hidrosoluble, y

(c) un agente de emulsificación presente en una cantidad suficiente para mantener una emulsión aparente bajo agitación pero insuficiente en cantidad para permitir la formación de una emulsión estable.

25.

La emulsión aparente anterior dará por resultado al ser polimerizada con agitación, un polímero que tiene un peso molecular de al menos 5 millones, determinado por técnicas de dispersión de la luz, y se presentará en forma de un

21 FEB



337817

- a igualdad de circunstancias, las concentraciones de monómero más elevadas producen normalmente polímeros de peso molecular más alto. Son particularmente preferidas las soluciones de monómeros hidrosolubles que contienen de aproximadamente 30% hasta aproximadamente 50% en peso del monómero hidrosoluble, y de aproximadamente 50% hasta aproximadamente 70% de agua. Esta solución acuosa de monómero, cuando es utilizada en el procedimiento de esta invención, representa la fase suspendida del sistema polimerizable de la misma.
- 5.
10. El segundo componente del sistema polimerizable comprende un medio de transferencia térmica orgánico e hidrosoluble. Este medio puede ser cualquier compuesto orgánico líquido que sea substancialmente insoluble en agua. De preferencia este medio ha de ser capaz de formar una mezcla azeotrópica con el agua. Son especialmente preferidos el benceno, tolueno, xileno, dicloruro de etileno, tetracloruro de carbono, tetracloroetileno, heptano, hexano, fracciones parafínicas/mezcladas y mezclas de ellos. Cuando es utilizado en el procedimiento de esta invención, este medio de transferencia térmica representa la fase suspensora.
- 15.
- 20.
25. El tercer componente del sistema polimerizable puede ser definido como un agente de emulsificación que sea capaz de mantener el sistema en la forma de una emulsión aparente bajo agitación, en la cual la fase suspendida, o sea la solución acuosa de monómero, se halla suspendida en toda la fase suspensora de medio de transferencia térmica. Es absolutamente esencial para los fines de esta invención que las dos fases existan en una forma de emulsión aparente

337817

21 F



bajo agitación. Es igualmente imperativo que la emulsión aparente así formada sea inestable.

- Se ha descubierto que se puede preparar polímeros de peso molecular excepcionalmente alto a partir de un sistema polimerizable, si la solución acuosa de monómero es suspendida en el medio de transferencia térmica bajo condiciones que requieran una agitación continua para mantener el aspecto de una emulsión. Se ha encontrado que si las dos fases son emulsionadas hasta el grado en que se forma una emulsión estable, se producen polímeros de peso molecular substancialmente más bajo. De la misma manera, si las dos fases no mantienen el aspecto de una emulsión bajo agitación, la polimerización de los monómeros tendrá, nuevamente, por resultado, productos de peso molecular más bajo. Por lo tanto es un requisito absolutamente esencial que la cantidad de agente de emulsificación sea al menos aquella cantidad suficiente para mantener una emulsión aparente bajo agitación, pero que, al mismo tiempo, sea menor que aquella cantidad necesaria para formar una emulsión estable. Esta cantidad variará según el monómero específico, la concentración de monómero, relación de fase suspendida a fase suspensora, cantidad y tipo de emulgente, grado de agitación y similares.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- En todos los casos, no obstante, la cantidad de agente emulsionante necesaria para satisfacer los requisitos del procedimiento de esta invención puede ser determinada por observación visual. Si las dos fases se separan durante la polimerización, la cantidad de agente emulsionante es insuficiente y debe ser aumentada. Por otro lado, si el sistema
- 25.

337817

21 FEB



- polimerizable es estable sin agitación, se ha añadido demasiado agente emulsionante. En ambos casos el peso molecular del polímero resultante será mucho menor que el peso molecular de los polímeros obtenidos por el procedimiento de esta invención. Tal como se ha indicado anteriormente, un exceso de agente emulsionante tendrá por resultado una emulsión estable que será inaceptable para los fines de esta invención. Con el término "emulsión estable" se trata de definir cualquier emulsión que no presenta ninguna separación de fase visual cuando es dejada reposar sin agitación. Aunque es posible añadir pequeños incrementos de agente emulsionante, y por tanto aumentar el periodo de tiempo que debe pasar antes de que se pueda observar la separación de fases, aún existe una cantidad específica de agente emulsionante que creará, para cada sistema dado, una emulsión estable. Es práctica preferida de esta invención el evitar el empleo de suficiente agente emulsionante que se acerque a este límite, ya que un ligero error de cálculo o cambio de las condiciones tendría por consecuencia una emulsión estable y bajaría substancialmente el peso molecular del producto final. Por lo general, de 3 a 7% del emulgente, basado en el peso del medio de transferencia térmica, será suficiente para formar una emulsión aparente, aunque inestable.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El agente emulsionante particular que puede ser empleado en el procedimiento de esta invención no ha resultado ser crítico. La función de este agente es, meramente, permitir a las dos fases que formen la emulsión aparente descrita anteriormente. Se dispone en el mercado de una am-
- 25.



337817

- plia variedad de materiales que se portan satisfactoriamente en esta propiedad. La elección del agente particular que se trate de emplear puede ser dejada a la discreción del operador, quien puede elegir entre un número casi ilimitado de compuestos satisfactorios. Varios agentes emulsionantes que han resultado satisfacer la condición impuesta anteriormente, son los varios condensados de óxido de etileno con amidas ácidas grasas, como los monopalmitatos y monoestearatos de sorbitán. Se relaciona una amplia variedad de agentes de emulsificación en el Detergent and Emulsifier's Annual, que es publicado anualmente por John W. McCutcheon, Inc., Morristown, N.J. Es necesario evitar interacciones entre emulsionadores aniónicos y monómeros catiónicos, o viceversa. Por esta razón se prefiere generalmente los emulsificadores no iónicos.
- 5.
 - 10.
 - 15.

Una vez se ha formado la emulsión aparente, el sistema se encuentra a punto para ser polimerizado. A partir de este momento es necesario mantener suficiente agitación para evitar la separación de las fases. Una determinación apropiada de la cantidad de agente emulsionante necesaria para cumplir esto, tendrá por resultado un sistema que puede ser mantenido en forma de emulsión aparente bajo las condiciones de agitación que se presentan en la mayoría de reactores de polimerización convencionales.

- 20.

El grado preciso de agitación, como es natural, depende del tamaño y forma del reactor, diseño del agitador, y las muchas variables que componen el sistema polimerizable. Sorprendentemente, incluso a pesar de la multitud de varia-

- 25.

337817 21 F



bles que se hallan presentes, se ha encontrado una fórmula general que permite determinar el grado de agitación necesario para mantener una emulsión aparente.

- Para cada sistema polimerizable, y bajo cada juego específico de condiciones de sistema, existe una función de valor único del estado termodinámico de este sistema. Esta función es conocida como energía libre y puede ser definida precisamente por fórmulas de matemáticas avanzadas que no es necesario indicar en este punto. La característica importante del concepto de la energía libre, que es esencial para entender y definir apropiadamente la invención descrita en la presente, es el hecho de que, para cada sistema, la energía libre es menor cuando este sistema se encuentra en reposo y mayor cuando el mismo sistema se encuentra en movimiento. El punto de energía libre mínimo necesario para conseguir una transición del flujo laminar al flujo turbulento, es la cantidad de energía que puede mantener una emulsión aparente, de acuerdo con la práctica de esta invención.

- En el flujo laminar el fluido puede ser considerado como compuesto por delgadas capas que siguen el contorno de la superficie sin mezclarse con las capas adyacentes (a excepción de la mezcla que se produce como consecuencia de la difusión molecular). Incluso en el flujo laminar, el fluido de emulsión no es necesariamente lineal, sino que sigue los contornos de las superficies limitadoras en forma muy parecida a como un haz de filamentos o cintas de seda estirados sobre la superficie, manteniendo cada uno de ellos sus posiciones relativas, independientemente de la irregularidad

337817²¹



del trayecto. Bajo tales condiciones no se podrá mantener una emulsión aparente pero inestable, sino que las fases suspensora y suspendida más bien se separarán.

- Si se aumenta la velocidad del flujo laminar, se alcanza finalmente un estado en el que empieza el mezclado de las capas adyacentes del fluido y se establecen corrientes de flujo transversal o remolinos en la corriente en movimiento. La velocidad a la cual se establecen tales corrientes transversales y turbulencia, es llamada la velocidad crítica y marca la transición del flujo laminar a lo que se llama flujo turbulento. Una vez se ha aumentado la energía libre hasta un punto para el cual ya no existe flujo laminar, el sistema de polimerización, tal como se define en la presente, mantendrá el aspecto de una emulsión incluso si el sistema no es estable en flujo laminar (estados de baja energía libre).
- 5.
- 10.
- 15.

- Una medida bien conocida del grado de agitación, y por tanto un esquema para determinar si existe flujo laminar o turbulento es el valor del número abstracto conocido como número de Reynold. Un recipiente de reacción que contenga un sistema polimerizable tendrá, obviamente, diversos valores del número de Reynold en puntos diferentes, dependientes de la distancia al dispositivo agitador. Para los fines de esta invención el número de Reynold ha de ser medido en aquel punto del sistema en que la emulsión aparente polimerizable entra en contacto con el impulsor, a fin de eliminar cualquier variación en el diseño del reactor. El cálculo de este número de Reynold en esta parte del sis
- 20.
- 25.



337817

tema que entra en contacto con el dispositivo de agitación, puede ser llevado a cabo resolviendo la fórmula:

$$\text{Número de Reynold} = \frac{\rho N D^2}{\mu}$$

- En esta ecuación, ρ representa la densidad, N es el número de revoluciones del agitador por unidad de tiempo, D es el diámetro del impulsor, y μ es la viscosidad del sistema polimerizable. Si todas las variables son expresadas en dimensiones homogéneas, el número de Reynold resultante será el mismo, independientemente del sistema dimensional utilizado. Por ejemplo, si ρ está expresado en libras por pie cúbico, D en pies, N es el número de revoluciones por segundo, y μ está en libras por pie segundo, todas las dimensiones se cancelarán, dejando el número abstracto de Reynold.
- De acuerdo con ello se ha determinado que el grado de agitación necesario para mantener una emulsión aparente para el procedimiento de esta invención (que proporcione, por tanto, suficiente energía para efectuar la transición del flujo laminar al turbulento), puede ser expresado por un número de Reynold que exceda de 2000. La agitación de un sistema polimerizable que proporcione un número de Reynold de menos de 2000 no se ha encontrado suficiente para mantener una emulsión aparente de acuerdo con la práctica de esta invención. Por este motivo la agitación debe ser suficiente para asegurar un número de Reynold, en el punto de contacto entre el sistema polimerizable y el impulsor del reactor, de al menos 2000. No existe límite superior para el número de Reynold a los fines de la funcionalidad de la presente

337817

21



invención, ya que una vez esta característica ha rebasado 2000 no se aprecian cambios detrinentales en el flujo de fluido a través de la región de flujo turbulento.

- El establecimiento del grado apropiado de agitación pone el sistema de polimerización a punto para que se inicie la adición de un catalizador de polimerización al sistema. En algunos casos el sistema puede ser purgado previamente de oxígeno para ayudar a la formación de radicales libres cuando se emplea un catalizador redox. El oxígeno puede ser eliminado tanto por purgado con un gas inerte tal como nitrógeno o dióxido de carbono, aplicando vacío o haciendo hervir la mezcla. Los catalizadores que se pueden emplear en este procedimiento incluyen cualesquiera de los catalizadores de polimerización convencionales, normalmente utilizados con el monómero hidrosoluble particular que se viene empleando. Los agentes oxidantes peroxídicos convencionales, tales como el persulfato de potasio, peróxido de hidrógeno y persulfato de amonio, pueden ser utilizados perfectamente. En forma alternativa, se pueden emplear en forma efectiva los catalizadores de tipo azo tales como los descritos en la patente norteamericana 2 471 959. La cantidad de catalizador empleada puede variar ampliamente desde aproximadamente 0,003% hasta aproximadamente 0,8% en peso, basado sobre el peso de monómero o monómeros. Una gama más preferida es la de aproximadamente 0,003% hasta aproximadamente 0,5% en peso.

En una realización especialmente preferida, la reacción de polimerización es llevada a cabo utilizando un



337817

sistema catalítico del tipo redox. Bajo estos sistemas, las etapas necesarias para eliminar el oxígeno, descritas anteriormente, son necesarias para permitir que el catalizador forme radicales libres. En un sistema redox el catalizador

5. es activado por medio de un agente reductor que inmediatamente produce, en ausencia de oxígeno, radicales libres sin el empleo de calor. Uno de los agentes reductores utilizados más corrientemente es el metabisulfito de sodio. Otros agentes adecuados incluyen los tiosulfatos, bisulfitos, hidrosulfitos y sales reductoras, tales como los sulfatos de metales que son capaces de existir en más de un estado de valencia, todos ellos hidrosolubles. Estos metales incluyen el cobalto, hierro, níquel y cobre. Como que no es necesario emplear calor para descomponer estos catalizadores, los mismos son preferidos especialmente. Las cantidades adecuadas de este catalizador activador se encuentran, nuevamente, entre 0,003% a 0,3% en peso, basado sobre los monómeros. Las cantidades preferidas varían de 0,003% a 0,5% en peso.
- 10.
- 15.

20. Cuando los polímeros son formados de acuerdo con el procedimiento de la invención, la reacción requiere, muchas veces, cierto grado de enfriamiento, debido a la naturaleza exotérmica de dicha reacción. Una indicación conveniente de cuando se ha completado la polimerización es, por tanto, el momento en que la exotermia cesa, o un poco después.
- 25.

Una vez terminada la polimerización de los monómeros hidrosolubles, el producto resultante formado es un polímero que se presenta en forma de polvo. El peso molecular

337817



de los polímeros producidos de acuerdo con este procedimiento es de al menos 5 millones y puede llegar a ser de hasta 10 millones o más. El diámetro promedio de partícula del polímero particular producido variará desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 micras.

5. El tamaño de partícula de los polímeros producidos de acuerdo con este procedimiento es una buena indicación de que se había formado y mantenido una emulsión aparente (pero no estable). Si se emplea un procedimiento de polimerización en el que las dos fases se separan a cierto momento durante la polimerización, el producto resultante se presentará en forma de perlas o grandes partículas que tendrán un diámetro promedio substancialmente mayor de 100 micras. De la misma manera, si la emulsión visible es, de hecho, estable, el producto obtenido tendrá un tamaño de partícula del orden de 0,1 micras o menos. Se aprecia, pues, que el tamaño de partícula caracterizará convenientemente los polímeros producidos por el procedimiento de esta invención.

10. Otra característica de los polímeros de esta invención es el área superficial de las partículas formadas por el procedimiento de polimerización. Cuando se polimeriza monómeros hidrosolubles de acuerdo con el procedimiento de esta invención, en el cual se forma y mantiene una emulsión aparente, las partículas de polímero resultante tienen un área superficial que varía desde aproximadamente 4000 hasta aproximadamente 50 000 cm² por gramo de polímero. Una gama preferida es la que va desde aproximadamente 6000 hasta 40 000 cm² por gramo. Si, por otra parte, la polimerización

337817

21 FEB



es efectuada bajo condiciones en las que se forma una emulsion estable, el área superficial de las partículas de polímero resultante variará desde al menos 400 000 cm² por gramo hasta incluso 1 000 000 cm² por gramo o más. Alternativamente, si el sistema de polimerizacion no mantiene una emulsion aparente y se separa en dos fases, el área superficial de las partículas de polímero resultantes será no mayor que un máximo de aproximadamente 500 cm² por gramo o menos.

Tal como se ha indicado anteriormente, el peso molecular de los polímeros preparados de acuerdo con las técnicas de esta invencion es substancialmente mayor que el que era posible obtener por los procedimientos conocidos. Las técnicas de emulsion en las cuales la emulsion es estable, producirán polímeros que tienen un peso molecular del orden de los 2 millones. En circunstancias óptimas el procedimiento podría, en algunos casos, producir polímeros con un peso molecular que llegase incluso hasta 4 millones. De manera similar, cuando la emulsion se rompe y separa en dos fases antes de la polimerizacion o durante la misma, el peso molecular del producto resultante será de 1 hasta aproximadamente 4,5 millones. Se ha encontrado que el único método que puede ser utilizado para obtener polímeros de peso molecular extremadamente elevado, es el procedimiento de esta invencion.

Actualmente se dispone de cierto número de técnicas para estimar aproximadamente el peso molecular de polímeros orgánicos. Mientras que cada uno de estos métodos tiene sus propias ventajas particulares, el método que se ha encontra

337817

21 FEB



- do más adecuado para los fines de esta invención es el método conocido como técnica de la dispersión de la luz. Otros métodos disponibles para la determinación de pesos moleculares del orden de un millón y más, incluyen la medición de la viscosidad y la microscopia electrónica, en adición a la dispersión de la luz. De estos únicamente la dispersión luminosa es capaz de medir pesos moleculares absolutos de las especies existentes en solución. Las mediciones de la viscosidad están relacionadas con el peso molecular de moléculas no esféricas, únicamente a través de una ecuación empírica, y han de ser normalizadas en relación con algún método tal como el de la dispersión de la luz. La microscopia electrónica es el método más directo, pero tiene el inconveniente de que las partículas, si es que pueden ser observadas, han sufrido un severo tratamiento, con lo cual las partículas observadas tienen poca relación con la especie existente en la solución.
- 5.
- 10.
- 15.

La técnica de medición del peso molecular por la dispersión de la luz es bien conocida en el ramo y no es necesario describirla detalladamente en este lugar. Se puede encontrar un ejemplo de presentación detallada y precisa, en Stacey, "Light Scattering and Physical Chemistry", Butterworthe, Londres (1956).

20.

Brevemente, la técnica conocida como dispersión de la luz está basada en una radiación electromagnética, tal como en forma de luz, que puede ser observada y recibida por las moléculas sin cambio de longitud de onda. Este fenómeno, llamado "dispersión Rayleigh", de acuerdo con su

25.

337817 21



- descubridor, cuyas explicaciones originales todavía forman la base de la teoría, es el resultado de la excitación de electrones de la molécula por la luz incidente, con recomisión de luz de la misma longitud de onda. Este comportamiento contrasta con los fenómenos de absorción, en los que la energía luminosa es convertida en energía vibratoria o rotacional en la molécula, y con la fluorescencia, en la cual la luz absorbida produce transiciones de electrones con el resultado de recomisión de luz de diferentes longitudes de onda. De hecho, estos dos últimos fenómenos producirían grandes dificultades en las mediciones de la dispersión y han de ser evitados si es posible.

- La intensidad de la luz dispersada en un sistema dado depende de la cuarta potencia inversa de la longitud de onda, o sea que la luz de longitud de onda más corta es dispersada más. En un sistema puro de sólido o líquido, estos centros de dispersión son concentrados intensamente y la interferencia interna reduce la intensidad de la luz dispersada hasta un valor despreciable. No obstante, las soluciones o dispersiones diluidas, de grandes moléculas o partículas proporcionarán una dispersión apreciable y permitirán una medición razonablemente precisa. La intensidad de luz dispersada en un ángulo dado en un sistema depende directamente de la polarizabilidad total de la unidad dispersora. Esto puede ser dividido ulteriormente hasta una dependencia del número que representa la concentración de partículas y del cuadrado de tanto las diferencias entre los índices de refracción y del volumen de las partículas. El último está

337817

21



relacionado directamente al número peso molecular promedio como lo está el número de concentración.

- La variación de la intensidad de la luz dispersada, en función del ángulo formado por la luz incidente y la luz dispersada, puede ser predecida con facilidad únicamente para partículas muy pequeñas o para grandes partículas con formas muy definidas, tales como esferas o partículas en forma de bastón. Para otros casos, a consecuencia de la interferencia interparticular, es necesario aplicar correcciones. Una técnica que implica la extrapolación de la dispersión a varios ángulos para dar un valor de la proporción de dispersión al ángulo cero, elimina la interferencia interparticular. El mismo resultado se puede obtener extrapolando los datos de concentraciones diversas a la concentración cero. En adición al peso molecular, ángulo y longitud de onda, la intensidad de la luz dispersada depende de las diferencias entre los índices de refracción de las partículas dispersoras y del disolvente. Si el incremento de índice de refracción es cero no habrá dispersión debida a las partículas. Es, por tanto, necesario determinar el incremento de índice de refracción para cada sistema a fin de obtener el peso molecular.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- El proceso particular empleado para los fines de esta invención puede ser considerado un ejemplo típico de las técnicas de dispersión de luz. Las determinaciones hechas en la presente han sido realizadas con el fotómetro de dispersión luminosa de Brice-Phoenix. Los detalles en cuanto al funcionamiento de este dispositivo pueden ser encontrados en
- 25.



337817

el manual de instrucciones suministrado por el fabricante. En todo el trabajo se ha hecho empleo de los ajustes suministrados por el fabricante. Todas las determinaciones hechas para la citada invención han sido realizadas en una

5. célula cilíndrica de 35 mm, con medición de la dispersión a varios ángulos entre 30 y 135°.

Las soluciones de polímero de partida son preparadas disolviendo cantidades pesadas de polvo de polímero seco, o soluciones de polímero de concentraciones conocidas.

10. en agua desionizada. Se lleva a cabo disoluciones ulteriores a fin de obtener las concentraciones empleadas en los datos de dispersión brutos, los cuales son convertidos en la forma final de acuerdo con el procedimiento indicado en el manual Brice-Phoenix. Unos cálculos rutinarios ulteriores proporcionan un valor para el número peso molecular promedio.

15.

Se evalúan cierto número de polímeros, utilizando la técnica de la dispersión luminosa para determinar el peso molecular. Se centra un interés especial sobre el peso molecular de los homopolímeros preparados a partir de acrilamida, acrilato de sodio, anhídrido maleico y estireno ácido sulfónico, así como sobre cierto número de copolímeros. Algunos de estos polímeros y copolímeros habían sido preparados de acuerdo con el procedimiento de esta invención, en el cual la polimerización es efectuada sobre un sistema en el que

20. se utiliza una emulsión aparente, tal como se ha descrito anteriormente. Estas polimerizaciones dieron por resultado polímeros con pesos moleculares en exceso de 5 millones y, en algunos casos, de casi 10 millones. También se emplearon

25.

337817

21 FEB



5. otros métodos de polimerización, tales como aquéllos en que se produce una separación de fases durante la polimerización, o en los que se forma una emulsión estable. Los polímeros preparados según estos métodos son evaluados de acuerdo con las técnicas de dispersión luminosa para determinar el peso molecular. Ninguno de los polímeros producidos por estos procedimientos anteriormente conocidos tiene un peso molecular de, ni siquiera, 5 millones.

10. Se desprenden pruebas del mayor peso molecular alcanzado de acuerdo con el procedimiento de esta invención, de ensayos comparativos utilizando varios polímeros para separar sólidos que se hallan suspendidos en medios líquidos. Por ejemplo, se utiliza polímeros derivados de la acrilamida, convenientemente, para coagular o ayudar a separar sólidos suspendidos dentro de una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo la clarificación de aguas poco turbias de la decantación de minerales, decantación de lodos de carbón, etc.

15. Es un hecho generalmente aceptado que la eficacia del reactivo empleado está, aproximadamente, en relación directa con su peso molecular. Mientras que la mayor eficacia obtenida utilizando un polímero de peso molecular más elevado, de cualquier monómero dado, puede no ser exactamente igual al incremento de peso molecular, el perfeccionamiento continúa siendo reproducible y predecible en cierta proporción

20. según, nuevamente, el polímero particular. Los polímeros producidos de acuerdo con el procedimiento de esta invención hacen posible la separación comercial de sólidos suspendidos en líquidos, obteniendo resultados superiores con dosifica-

25.

337817



ciones mucho más pequeñas que las que habían sido posibles hasta ahora.

5. Los ejemplos siguientes son presentados para ilustrar varias realizaciones de la invención. Estos ejemplos están simplemente destinados a ser ilustrativos, y no han de ser tomados como limitadores de las reivindicaciones relacionadas.

E J E M P L O I

10. En este ejemplo se efectúa la polimerización de la acrilamida de acuerdo con el procedimiento de esta invención,

15. Lo primero a preparar es la solución acuosa de monómero. Se disuelve 270 g de acrilamida en 361,5 g de agua desionizada, y a ello se añaden 13,5 g de ácido bórico y suficiente hidróxido sódico 1 normal para alcanzar un pH de 8,4. Esta cantidad es de 30 g. La solución de monómero es añadida a 673 ml de tolueno que comprende el medio suspensor de transferencia térmica e insoluble en agua. Luego se agita la mezcla y se añade el 5%, basado en el tolueno, de un agente emulsionante (29,6 g de monoestearato de sorbitán), de manera que se forma una emulsión aparente. Ésta es una dispersión blanca como la leche y uniforme, de solución de monómero en agente suspensor, la cual se mantiene uniforme únicamente durante el tiempo en que se emplea la agitación. Para
20. determinar que sólo se ha formado una emulsión aparente se interrumpe la agitación. En cuestión de minutos es fácil de
25. terminar visualmente una separación de fases que, si se deja proseguir, tiene por resultado una separación completa de



337817

solución de monómero y tolueno.

- Entonces se aplica calor a la emulsión aparente, mientras se mantiene la agitación, hasta que la temperatura alcanza 50°C. A este punto se añaden 33,6 ml de una solución
5. al 4% de un catalizador de azobis-isobutironitrilo en tolueno y la temperatura es mantenida. Durante toda la polimerización se añade continuamente nitrógeno para purgar de oxígeno el sistema. Al cabo, de aproximadamente 11 minutos se inicia la polimerización a esta temperatura. Pasados unos 15 minutos
10. la reacción exotérmica hace que la temperatura aumente lentamente, por lo que se necesita un periodo de enfriamiento. La polimerización es dejada proseguir durante aproximadamente 55 minutos, a cuyo punto es completa la exotermia. Se interrumpe el enfriamiento y la polimerización es continuada
15. durante otros 10 minutos, que suman un tiempo total de polimerización de 65 minutos. En este momento se interrumpe la agitación y se añade metanol para separar el polímero del agua y tolueno. El producto es filtrado y lavado con metanol fresco, y luego secado en un desecador de vacío. El resultado
20. de la medición por la técnica de la dispersión luminosa indica que el peso molecular del polímero de acrilamida producido anteriormente es de alrededor de 7,4 millones.

- Para demostrar el requisito absoluto de que se ha de producir una emulsión aparente a fin de producir polímeros de peso molecular elevado, se lleva a cabo una segunda
25. polimerización, idéntica a la anterior pero con el solo cambio de la cantidad de emulgente. En esta segunda polimerización se emplea 10% del monoestearato de sorbitán. La emulsión

337817

21



formada a partir de la solución de monómero y el tolueno es completamente estable, y no se indica ninguna separación de fases incluso al cabo de un tiempo de hasta 4 horas. La polimerización es realizada como anteriormente y se recoge, también, el polímero. Las determinaciones de peso molecular de este polímero producido por polimerización de una emulsión estable, dan por resultado un peso molecular de 4,1 millones.

5.

10.

15.

20.

Para demostrar ulteriormente la necesidad de una emulsión aparente, se lleva a cabo una tercera polimerización, utilizando 2% de emulgente frente al 5% empleado en la primera polimerización. Durante la polimerización se observa un efecto conocido como separación de fases, el cual consiste en una separación fácilmente observable, de la solución acuosa de monómero con respecto del tolueno suspensor. Se forman grandes partículas y la polimerización hace necesaria una agitación extremadamente intensa para dividir el producto polimérico en porlas. Se evalúa, también, este producto para determinar su peso molecular, por la técnica de dispersión luminosa. El peso molecular de este polímero de procedimiento con separación de fases es de 4,5 millones.

25.

Una característica importante de cada uno de los tipos de polímeros preparados anteriormente, es el tamaño de partícula del producto resultante. En el caso de la polimerización en que ha ocurrido una separación de fases, las partículas son de dimensiones grandes y tienen un diámetro de partícula significativamente mayor que 100 micras. Esto ocurre normalmente en las polimerizaciones en solución.



337817 21 F

Por otro lado, los polímeros formados por una verdadera polimerización en emulsión tienen un tamaño de partícula extremadamente pequeño, del orden de 0,1 micras o menos. Aunque no es conocido con certeza el mecanismo exacto

5. que ocasiona estas partículas tan pequeñas, se supone que la emulsión verdaderamente estable forma micelios que son capaces de unirse o entrelazarse en cierto momento de la polimerización, terminando por ello la reacción a un peso molecular más bajo que el máximo. Se supone que esta teoría
10. gana cierta confirmación por el hecho del muy pequeño tamaño de partícula del polímero producido.

- Los polímeros producidos de acuerdo con el procedimiento de esta invención, mientras que evidencian el sorprendentemente elevado peso molecular, tienen un tamaño de
15. partícula que va desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 micras de diámetro. Una teoría que posiblemente explicaría este tamaño de partícula, está basada, también, en la actividad del micelio. Los micelios que requieren agitación para formar una emulsión aparente pero inestable son,
20. con agitación suficiente, dispersados adecuadamente en la fase suspensora. No obstante, las cantidades más pequeñas de agente emulsionante empleadas, no permiten el enlace transversal o unión de los micelios para terminar la polimerización tan pronto como en el caso de la verdadera
25. polimerización en emulsión. De esta manera las partículas son dejadas crecer hasta un tamaño mayor, y únicamente son terminadas por agotamiento del monómero. En cualquier caso se pue

337817

21 FEB



de apreciar que el tamaño de partícula es una guía o indicación adecuada del proceso de polimerización particular.

EJEMPLO II

- En este ejemplo, el polímero preparado en el ejemplo 1 es evaluado como coagulante para separar sólidos que se hallan suspendidos en un líquido. Concretamente, se eliminan sólidos suspendidos de un lodo de mineral de hierro, de acuerdo con un método de coagulación normalizado. En este procedimiento se añade una cantidad menor de un polímero al lodo y se mezcla para distribuir uniformemente el polímero, después de lo cual se mide el tiempo requerido para la decantación o separación de los sólidos con respecto del líquido sobrenadante. En todos los casos se mantiene constantes el lodo, tiempo de mezclado, temperatura y otras variables. Cada uno de los tres polímeros preparados en el ejemplo 1 son añadidos a un lodo de mineral de hierro con una dosificación, de 0,5 partes por millón. El polímero preparado de acuerdo con el método de esta invención efectúa una separación satisfactoria de los sólidos con respecto del líquido sobrenadante, en aproximadamente 25 segundos. El polímero preparado de acuerdo con el procedimiento en el que existe una verdadera emulsión estable durante la polimerización, requiere 180 segundos para llevar a cabo el mismo efecto de decantación. Asimismo, el polímero preparado según un procedimiento en el que se produce separación de fases durante la polimerización, necesita 150 segundos a la misma dosificación, para cumplir con el mismo efecto.

Se ha encontrado que se pueden obtener resultados



337817

- similares sobre una amplia variedad de sistemas sólido-líquido. Por ejemplo, los polímeros preparados de acuerdo con el procedimiento de esta invención demuestran una actividad superior, del orden de 4 a 8 veces mayor, en lodos de acerías, de carbón, ácido fosfórico, potasa, mineral de uranio, y otros sistemas de lodos similares. De la misma manera, los productos preparados de acuerdo con el procedimiento de la presente invención demuestran resultados igualmente superiores en sistemas de "baja turbidez", en los cuales la cantidad de sólidos suspendidos es relativamente pequeña en comparación con la porción líquida.
- 5.
- 10.

- Es obvio que se pueden realizar muchas modificaciones y variaciones en la invención establecida en la presente, sin salirse del espíritu y alcance de la misma, siendo, no obstante, de imponer únicamente las limitaciones que son indicadas en las reivindicaciones relacionadas.
- 15.

- . -

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención :

1. Procedimiento de polimerización, caracterizado por el hecho de comprender las etapas de proporcionar un sistema polimerizable que incluye (a) una fase suspendida que comprende una solución acuosa de al menos un monómero hidrosoluble e insaturado etilénicamente, con (b) una fase
- 20.

337817

21 F



suspensora que comprende un agente de transferencia térmica, orgánico e hidrosoluble, y (c) un agente emulsionador presente en una cantidad suficiente para mantener una emulsión aparente bajo agitación, pero insuficiente para permitir la formación de una emulsión estable, después de lo cual se añade un catalizador de polimerización a dicho sistema para iniciar la polimerización, y se polimeriza dicho sistema con agitación durante un tiempo suficiente para formar un polímero que tiene un peso molecular de al menos 5 millones, determinado por técnica de dispersión luminosa, estando dicho polímero en forma de un polvo que tiene un diámetro de partícula promedio de 1 a 10 micras.

5. 2. Procedimiento de polimerización, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la fase suspendida contiene desde aproximadamente 30% hasta aproximadamente 50% de dicho monómero, sobre una base ponderal.

10. 3. Procedimiento de polimerización, según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que dicho sistema contiene desde aproximadamente 3% hasta aproximadamente 7% del citado agente emulsionador, basado en el peso del medio de transferencia térmica.

15. 4. Procedimiento de polimerización, según la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la cantidad de dicho catalizador de polimerización oscila desde aproximadamente 0,003% hasta aproximadamente 0,2% basado en el peso del citado monómero, y por el hecho de adicionar un activador de catalizador al sistema, en una cantidad variable desde aproximadamente 0,003% hasta alrededor de 0,2%, basado en

337817

21 FEB



el peso de dicho monómero.

5. Procedimiento de polimerización, según la rei
vindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agente
de transferencia térmica es seleccionado del grupo consis-
5. tente en benceno, tolueno, xileno, dicloruro de etileno,
tetracloruro de carbono y tetracloroetileno.

6. Procedimiento de polimerización, según la rei
vindicación 5, caracterizado por el hecho de que el monóme
ro hidrosoluble es la acrilamida.

10. 7. Procedimiento de polimerización.

La presente memoria consta de veintinueve hojas
foliadas escritas a máquina por una sola cara.

Barcelona, 21 de febrero de 1967.

NALCO CHEMICAL COMPANY

p.a.