

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08 F



PATENTE DE INVENCION

Case 2170.

P. International.

403319

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA EMULSION DE  
AGUA EN ACEITE.

403319

*Solicitante* NALCO CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, resi-  
dente en 180 North Michigan Avenue, Chicago, Illinois,  
EE.UU. de A.

Este invento se refiere a una emulsión de  
polímero y copolímero de agua en aceite que tiene una  
concentración de polímero comprendida entre un 20 y  
un 50 % en peso basado en la emulsión, que tiene pro-  
piedades de estabilidad extraordinarias.

5

BAD ORIGINAL



403319

- 2 -

El presente invento proporciona una emulsi3n de agua en aceite que comprende: una fase acuosa comprendida entre un 75 y un 95 % del peso de la emulsi3n, cuya fase se compone de un pol3mero de adici3n hidrosoluble que tiene una concentraci3n comprendida entre el 20 y el 50 : del peso de la emulsi3n y agua que oscila entre un 5 y un 25 % del peso de la emulsi3n; un l3quido hidr3fobo cuya cantidad oscila entre un 5 y un 26 % del peso de la emulsi3n; y un agente emulsor de agua en aceite que tiene una concentraci3n del orden del 0,1 al 30 % del peso de la emulsi3n.

Se han desarrollado varios pol3meros hidrosolubles sint3ticos y de origen natural que tienen, en soluci3n acuosa, propiedades superiores de espesamiento y floculaci3n. Estos pol3meros se emplean cada vez mas en un cierto n3mero de procesos industriales como, por ejemplo, en clarificaci3n de sistemas acuosos, en operaciones de fabricaci3n del papel, en el tratamiento de aguas residuales y residuos industriales, como estabilizadores para lodos de perforaci3n y en la recuperaci3n secundaria de petr3leo del agua de inundaci3n.

Aunque estos pol3meros se suelen encontrar disponibles con mayor frecuencia como polvos o como s3lidos finamente divididos, se utilizan con mayor frecuencia como soluciones acuosas. Esto exige disolver en agua el material pol3mero s3lido. Esta operaci3n lleva un cierto tiempo y tiene graves inconvenientes con respecto a la dispersi3n real de los s3lidos en el medio acuoso.



Los productos fabricados por el procedimiento descrito y reivindicado en la patente estadounidense 3.284.393 de Vanderhoff, sirven de ilustración a un método de polimerización por emulsión de agua en aceite para la producción de polímeros sólidos secos. Vanderhoff describe en líneas generales una gana de fase monómera comprendida entre un 30 y un 70 % del peso de la emulsión. La fase monómera se define en dicha patente como monómero mas agua. No obstante, en sus ejemplos ilustrativos, el promedio de la fase monómera es de un 27,4 % del peso de la emulsión, siendo el límite superior de un 33,91 % y el límite inferior de 9,16 %. Una composición monómera típica es del 11,2 % del peso de la emulsión. Una concentración típica del agua es el 16,4 % del peso de la emulsión. Es evidente que estos valores extremadamente bajos del monómero y el agua no alcanzan el 30 % mínimo de fase monómera allegado por Vanderhoff. Por consiguiente, se podrá observar fácilmente que ésta tecnología se practica en su mayor parte por debajo de los límites reivindicados.

El presente invento reivindica una emulsión polímera de agua en aceite que tiene concentraciones de polímero comprendidas entre un 20 y un 40 % del peso de la emulsión, y que tiene una fase acuosa comprendida entre un 75 y un 95 % del peso de la emulsión. La fase acuosa es igual que la fase monómera según se describe en Vanderhoff, o sea, es el total del monómero en agua en la composición. Con el presente invento, una concentración típica de monómero es el 30 %. Una concentración típica de agua es del 45 % de la emulsión.



Por lo tanto, la gama acuosa se encuentra fuera de la ilustrada por Vanderhoff, y al mismo tiempo es sensiblemente mayor que la gama practicada por Vanderhoff.

El presente invento comprende una composición de emulsión estable. La estabilidad es uno de los factores clave de este invento. La estabilidad que tiene la composición queda definida como la capacidad para mantener la dispersión de las partículas de polímero por toda la emulsión durante un período de por lo menos tres semanas, después de lo cual la dispersión se puede reformar tan solo con una ligera agitación. La estabilidad que tiene la composición del presente invento resultó completamente inesperada. La tecnología anterior nos enseña que para aumentar la estabilidad, sería necesario aumentar la fase continua a espensas de la fase discontinua. Otro método que se ha empleado con frecuencia para aumentar la estabilidad de un sistema de emulsión consiste en aumentar el nivel del emulsor. En otras palabras, los métodos normales para aumentar la estabilidad de una emulsión consisten en aumentar la fase orgánica, reducir la fase acuosa y aumentar el emulsor.

El presente invento de este resultado inesperado en el sentido de que se han aumentado la fase acuosa y la fase polímera y se han reducido la fase orgánica y los niveles de emulsor. En otras palabras, la relación entre agua y aceite ha aumentado con una reducción en el emulsor, dando por resultado el sistema estable inesperado. El producto fabricado con la patente estadounidense 3.254.393 de Vandernori no tiene



esta propiedad de estabilidad. Al quedar en reposo durante un período similar de tres semanas el producto se desintegra y no se puede volver a dispersar con agitación vigorosa. Sin embargo, la relación entre agua y aceite aumentada con el presente invento da una mayor estabilidad al producto de emulsión.

Este invento tiene por objeto proporcionar una composición de emulsión.

Otro objeto de este invento es proporcionar una composición de emulsión que tiene un alto grado de estabilidad. Otro objeto de este invento es proporcionar una composición de emulsión que tiene un contenido de polímero entre el 20 y el 50 % en peso basado en el peso de la emulsión.

Otro objeto de este invento es proporcionar una composición de emulsión que tiene una fase acuosa de por lo menos un 75 % basado en el peso de la emulsión.

Este invento está encaminado a una emulsión polímera de agua en aceite estable que contiene en dispersión partículas finamente divididas de polímero de adición de vinilo hidrosoluble con una concentración de por lo menos un 20 % basado en el peso de la emulsión. Esta emulsión se puede denominar "emulsión que contiene polímero".

Desde un punto de vista comercial es beneficioso que las emulsiones de polímero descritas sean estables, pero que contengan al mismo tiempo cantidades relativamente grandes de polímero. Un método para asegurar que no se precipiten los polímeros cuando se



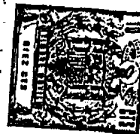
encuentran en dispersión en la emulsión es que el tamaño de partícula del polímero sea lo más pequeño posible. Así, los polímeros en dispersión en la emulsión son totalmente estables cuando el tamaño de partícula está comprendido dentro de la gama de 2 milimicras hasta aproximadamente 5 micras. El tamaño de partícula preferible está comprendido dentro de la gama de 5 milimicras a 3 micras.

La emulsión de agua en aceite estable comprende:

- 1) una fase acuosa;
- 2) un líquido hidrófobo; y
- 3) un agente emulsor de agua en aceite.

La característica principal de esta emulsión que contiene polímero es que permanece estable con el paso del tiempo. La estabilidad que tiene esta composición, según se ha definido, es el mantenimiento de la dispersión de las partículas de polímero por toda la emulsión durante un período de por lo menos tres semanas, después de lo cual la dispersión puede reformarse con una agitación solamente ligera.

La emulsión que contiene polímero de este invento está comprendida en una fase acuosa que oscila entre un 75 y un 95 % del peso de la emulsión. La fase acuosa se define como la suma de polímero o copolímero y el agua presente en la composición. La gama preferible está comprendida entre un 75 y un 90 % del peso de la emulsión. La gama de mayor preferencia está comprendida entre un 80 y un 85 % del peso de la emulsión.



- 7 -

403319

El presente invento tiene una concentración de polímero del orden del 20 al 50 % del peso de la emulsión. Una gama de preferencia es la comprendida entre un 25 y un 40 % del peso de la emulsión. La gama de mayor preferencia está comprendida entre un 30 y un 35 % del peso de la emulsión.

Los polímeros utilizados mas comunmente en muchas aplicaciones industriales son polímeros de acrilamida que comprenden poli(acrilamida) y sus derivados copolímeros hidrosolubles tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maléico, acrilonitrilo, y estireno. Los copolímeros contienen del 5 al 95 % en peso de acrilamida.

Otros polímeros de vinilo hidrosolubles se describen con detalle en las patentes estadounidenses siguientes: 3.418.237; 3.259.570; y 3.171.805. Al examinar las descripciones de estas patentes se observará que los polímeros hidrosolubles pueden ser catiónicos o aniónicos y, en algunos casos, las cargas iónicas son suficientemente ligeras para que los polímeros se puedan considerar iniónicos. Por ejemplo, los polímeros y copolímeros hidrosolubles de alilaminas, dialilaminas o dimetilaminoetilmetacrilato son catiónicos. Los polímeros tales como el alcohol polivinílico son iniónicos y los polímeros tales como, los ácidos poli(acrílicos) o sulfonatos de poliestireno son aniónicos. Todos estos polímeros se pueden emplear para poner en práctica este invento.

El peso molecular de los polímeros descritos anteriormente puede variar dentro de una amplia gama



ma, v.g., 10.000 a 25.000.000. El polímero de preferencia tiene un peso molecular superior a 1.000.000.

5 La fase orgánica u oleosa está compuesta por un líquido hidrófobo inerte. El líquido hidrófobo comprende entre un 5 y un 26 % del peso de la emulsión. La gama preferida es del orden de un 10 a un 25 % del peso de la emulsión. La gama de mayor preferencia es del orden de un 10 a un 20 % del peso de la emulsión.

10 Los aceites empleados para preparar estas emulsiones se pueden elegir dentro de un gran grupo de líquidos orgánicos que comprende hidrocarburos líquidos e hidrocarburos líquidos sustituidos. El grupo preferible de líquidos orgánicos consiste en líquidos  
15 hidrocarburos que comprenden mezclas de compuestos hidrocarburos aromáticos y alifáticos, que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Por lo tanto, se pueden emplear líquidos hidrocarburos orgánicos tales como benceno, xileno, tolueno, aceites minerales, querosenos,  
20 naftas y, en ciertos casos, petróleos. Un aceite particularmente útil, desde el punto de vista de sus propiedades físicas y químicas, es el disolvente isoparafínico de cadena ramificada que vende la Humble Oil and Refinery Company con la marca registrada "Isopar M".  
25 En la table I expuesta a continuación se indican las especificaciones normales de este disolvente isoparafínico de limitada fracción obtenida en la destilación.

TABLE I

<u>Propiedades de especificación</u>	<u>Mínimo</u>	<u>Máximo</u>	<u>Método de prueba</u>
Gravedad, API a 15,5/15,5°C	48,0	51,0	ASTM D 287



- 9 -

	Color, Saybolt	30	-	ASTM D 156
	Punto de anilina, °C	85	-	ASTM D 611
	Azufre, ppm	-	10	ASTM D 1266 (Modelo nefelométrico)
5	Destilación, °C			ASTM D 86
	IBP	204	210	
	Punto de secado	-	257	
	Temperatura de inflamabilidad, °C (taza cerrada de Pensky-Martens).	71	-	ASTM D 93

10 Se puede emplear cualquier agente emulsor normal de agua en aceite por ejemplo, monoestearato de sorbitan, monooleato de sorbitan, y los llamados materiales de HLB inferiores, que todos ellos se documentan en la literatura y que se resumen en el selector de agentes tensioactivos de HLB de Atlas.

15 Aunque los emulsores mencionados se utilizan para producir buenas emulsiones de agua en aceite, se pueden utilizar otros agentes tensioactivos en tanto que puedan producir estas emulsiones. El agente emulsor de agua en aceite se encuentra presente en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 30 % del peso de la emulsión. La gama preferible es del orden del 1,0 al 15 % del peso de la emulsión. La gama de mayor preferencia está comprendida entre un 12 y un 15 % del peso de la emulsión.

20 Aunque los emulsores mencionados se utilizan para producir buenas emulsiones de agua en aceite, se pueden utilizar otros agentes tensioactivos en tanto que puedan producir estas emulsiones. El agente emulsor de agua en aceite se encuentra presente en cantidades comprendidas entre un 0,1 y un 30 % del peso de la emulsión. La gama preferible es del orden del 1,0 al 15 % del peso de la emulsión. La gama de mayor preferencia está comprendida entre un 12 y un 15 % del peso de la emulsión.

25 La emulsión de agua en aceite estable del presente invento tiene la capacidad única en su género de disolverse rápidamente en solución acuosa. La emulsión que contiene polímero desprende el polímero en

30 agua en presencia de un agente tensioactivo en un período



do de tiempo muy corto, si se compara con la cantidad  
de tiempo necesario para disolver una forma sólida  
del polímero. Esta técnica de inversión se describe  
en la solicitud de Anderson et al, N° de Serie 92.031,  
5 presentada el 12 de Diciembre de 1.970.

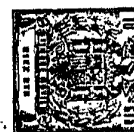
Los ejemplos expuestos a continuación in-  
dicar los modos en que el invento se ha llevado a la  
práctica:

EJEMPLO I

10 Receta para emulsión de acrilamida-ácido metacrílico:

Isopar M	27,6 gramos
Monoestearato de sorbitan	1,65 gramos
Agua	40,2 gramos
Acrilamida	34,51 gramos
15 Acido metacrílico	2,31 gramos
Hidróxido de sodio	2,29 gramos
2,2'-azodiisobutironitrilo	0,07 gramos

El monoestearato de sorbitan se disolvió  
en el Isopar M y la solución resultante se vertió en  
20 un reactor de vidrio de dos litros de capacidad dotado  
de agitador, termómetro y purga de nitrógeno. La solu-  
ción de monómero se preparó disolviendo la acrilamida  
y el ácido metacrílico en agua. El pH de la solución  
de monómero se ajustó a 8,5 con hidróxido de sodio.  
25 La solución de monómero se añadió a la fase orgánica  
agitando rápidamente la mezcla. El reactor se purgó  
por espacio de 30 minutos, después de lo cual se añadió  
a la mezcla el 2,2'-azodiisobutironitrilo disuelto en  
acetona. La emulsión se calentó a 60 °C, agitándola. Le  
30 reacción continuó por espacio de 2 1/2 horas al final



5 de cuyo período resultó completa. El producto resultante era una emulsión estable que se invirtió en agua empleando un agente tensioactivo. La solución polimérica resultante tenía una viscosidad de 150 CPS en una solución al 1 %.

EJEMPLO II

Receta de emulsión de acrilamida-ácido acrílico

Isopar M	28,1 gramos
Monosteato de sorbitán	1,85 gramos
10 Agua	40,0 gramos
Acrilamida	33,9 gramos
Acido acrílico	2,4 gramos
Hidróxido de sodio	2,30 gramos
2,2' azodiisobutironitrilo	0,07 gramos

15 Como en el ejemplo I, el monoesteato de sorbitán se disolvió en el Isopar M y la solución resultante se vertió en un reactor de vidrio de dos litros de capacidad dotado de agitador, termómetro y purga de nitrógeno. La solución monómera se preparó disolviendo la acrilamida y el ácido acrílico en agua.

20 El pH de la solución monómera se ajustó a 5,5 con hidróxido de sodio. La solución monómera se añadió a la fase orgánica con agitación rápida. El reactor se purgó por espacio de 30 minutos, después de lo cual se

25 añadió a la mezcla el 2,2' azodiisobutironitrilo disuelto en acetona. La emulsión se calentó a 60°C agitando la. La reacción prosiguió por espacio de 2 1/2 horas, al final de cuyo período resultó completa. El producto resultante era una emulsión estable que se invirtió

30 en agua empleando un agente tensioactivo. La solución



polímera resultante dió una viscosidad de 225 CPS en una solución al 1 %.

EJEMPLO III.

Receta de emulsión de dimetilaminoetilmetacrilato:

5	Isopar	27,6 gramos
	Monoestearato de sorbitan	1,65 gramos
	Agua	40,2 gramos
	Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEM)	38,82 gramos
	Hidróxido de sodio	2,29 gramos
10	2,2' azodiisobutironitrilo	0,07 gramos

El monoestearato de sorbitan se disolvió en el Isopar M y la solución resultante se vertió en un reactor de vidrio de dos litros de capacidad dotado de agitador, termómetro y purga de nitrógeno. La solución monómera se preparó disolviendo el DMAEM en agua. El pH en solución monómera se ajustó a 3,3 con hidróxido de sodio. La solución monómera se añadió a la fase orgánica con agitación rápida. El reactor se purgó por espacio de 30 minutos, después de lo cual se añadió a la mezcla el 2,2' azodiisobutironitrilo disuelto en acetona. La emulsión se calentó a 60°C agitándola. La reacción prosiguió por espacio de 5 horas, al final de cuyo período quedó completa. El producto resultante era una emulsión estable que se invirtió en agua empleando un agente tensioactivo.

EJEMPLO IV

Receta de emulsión de sulfonato de poliestireno:

	Isopar M	27,6 gramos
	Monoestearato de sorbitan	1,65 gramos
30	Agua	40,2 gramos



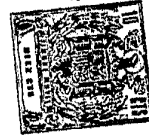
Sulfonato de estireno	36,8 gramos
Hidróxido de sodio	2,29 gramos
2,2' azodisobutironitrilo	0,07 gramos

Esta reacción se llevó a cabo empleando un procedimiento idéntico al de los ejemplos anteriores. La reacción continuó por espacio de 3 horas, después de lo cual quedó completa. El producto resultante dió una emulsión estable que se invirtió en agua empleando un agente tensioactivo.

#### N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, Ser. No. 161.967 de 12 de julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE UNA EMULSIÓN DE AGUA EN ACEITE, caracterizándose por lo siguiente:

1º.- Procedimiento para la obtención de una emulsión de agua en aceite, que tiene la capacidad de mantener la dispersión de las partículas de un polímero por toda la emulsión durante un período de por lo menos tres semanas, después de lo cual la dispersión

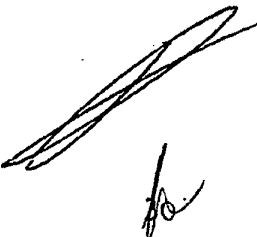


5 se puede reformar con una agitación solamente ligera, caracterizado porque comprende emulsionar en una fase acuosa que oscila entre 75 y un 95 % del peso de la emulsión, cuya fase está compuesta por un polímero de adición hidrosoluble en una concentración comprendida entre un 20 y un 50 % del peso de la emulsión y agua comprendida entre un 5 y un 25 % del peso de la emulsión, un líquido hidrófobo cuya cantidad oscila entre un 5 y un 26 % del peso de la emulsión, y un agente emulsionante de agua en aceite en una concentración comprendida entre un 0,1 y un 30 % del peso de la emulsión.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la fase acuosa comprende un polímero de adición de vinilo hidrosoluble en una concentración preferible del orden del 25 al 40 % del peso de la emulsión y preferentemente comprendida entre un 30 y un 35 % del peso de la emulsión y agua comprendida entre un 5 y un 75 % del peso de la emulsión.

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el líquido hidrófobo está comprendido preferiblemente entre un 10 y un 20 % del peso de la emulsión, y preferentemente entre un 12 y un 15 % del peso de la emulsión.

25 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aceite emulsionante de agua en aceite tiene una concentración preferible del orden del 1,0 al 15 % del peso de la emulsión, y preferentemente comprendida entre un 12 y un 15 % del peso de la emulsión.





5 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el líquido hidrófobo inerte se elige de entre hidrocarburos líquidos, hidrocarburos líquidos sustituidos, y mezclas de compuestos hidrocarburos aromáticos y alifáticos que contienen de 4 a 8 átomos de carbono.

10 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el polímero se elige entre poliacrilamida, ácido poliacrílico, copolímeros de acrilamida y ácido acrílico o copolímeros de acrilamida y ácido metacrílico.

15 7ª.- Procedimiento para la obtención de una emulsión de agua en aceite, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

- 8 MAR. 1973

Madrid,

NALCO CHEMICAL COMPANY

J. GOMEZ ACEBU Y MOJER  
c/ R. Elvador L. Gasta Fernández  
Madrid