

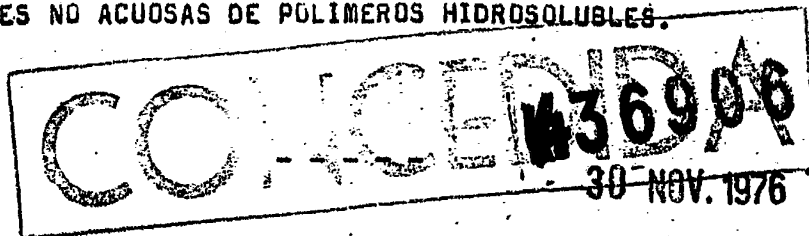
Int. Cl.<sup>2</sup>: C08F

PATENTE DE INVENCION  
Le A 15.691-Sp.

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE DISPERSIONES NO ACUOSAS DE POLIMEROS HIDROSOLUBLES.



*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a dispersiones no acuosas, estables, de polímeros hidrosolubles en agua de peso molecular extremadamente alto, así como a su rápida disolución en agua.

5 Por la patente US 3.282.874 se conoce un procedimiento

POOR  
QUALITY

to de disolución mejorado para polímeros previamente formados, sólidos, hidrosolubles, en agua. Aquí se dispersan polvos de polímero en un líquido inerte, orgánico, no miscible con agua y a continuación, mediante ulterior adición de agua se diluye a una solución de polímero. Una desventaja de este procedimiento consiste en que los polímeros previamente formados, antes de la dispersión, se han de llevar primeramente por molturación al tamaño de partícula necesario.

Además, por la publicación alemana DOS 2.154.081 se conoce un procedimiento para la rápida disolución en agua de polímeros de adición de vinilo de alto peso molecular, hidrosolubles, y gomas, que se caracteriza porque se prepara una emulsión de agua-en-aceite en la que está contenido un polímero soluble en agua. Antes de introducir el polímero en la emulsión de agua-en-aceite se ha de desmenuzar mediante un costoso procedimiento, tal como esmerilado o medidas similares, de manera que el tamaño de gránulo medio sea inferior a 5 mm, presentemente se encuentra, sin embargo, en la zona de 1 - 5 mm.

Un procedimiento de estos, sin embargo, no suministra un material de emulsión estable, es decir, la emulsión de agua-en-aceite, que contiene el polímero, se sedimenta por sí sola después de reposar y, por lo tanto, se ha de mantener homogénea mediante repetidas agitaciones.

Las emulsiones de agua-en-aceite que contienen polímero de la publicación alemana DOS 2.154.081 se pueden invertir a una solución acuosa de polímero mezclándolas con agua que, para la rápida liberación del polímero de la emulsión agua-en-aceite, contiene disuelto un agente de humectación. teniendo ciertas medidas de precaución se puede introducir también el agente de humectación hidrosoluble en la emulsión de

agua-en-aceite que contiene el polímero. Tales mezclas son entonces capaces, al introducir y agitar en agua, a de invertirse por sí solas y de esta manera transformarse en una solución de polímero acuosa. Los sistemas de un solo componente, así obtenidos, poseen, debido a su simple manipulación, considerables ventajas de aplicación industriales en comparación con los sistemas de dos componentes donde, primeramente, se ha de preparar la solución acuosa del agente de reticulación hidrosoluble en donde entonces se introduce y agita la emulsión de agua-en-aceite que contiene el polímero. Sin embargo, los sistemas de un solo componente presentan la desventaja decisiva de que frecuentemente no se mantienen durante un largo período de tiempo estables al almacenamiento, ya que los agentes de humectación hidrosolubles agregados, por su tendencia a reaccionar ellos mismos con la emulsión de agua-en-aceite o el emulsionante de agua-en-aceite, pueden destruir parcialmente al sistema de un solo componente ya antes de su aplicación.

Así se hace frecuentemente la observación de que en tales sistemas, después de un reposo durante largo tiempo, se forman precipitaciones indeseadas. Frecuentemente se origina la formación de coágulos por el agua de condensación goteada cuando los productos, como es usual en la práctica, se transportan y se han de almacenar en los tambores o tanques cerrados y a distintas temperaturas. Bajo condiciones desfavorables puede llegar hasta el caso de que sistemas de un solo componente se destruyan y se forme un coágulo de gel. Bajo autoinversión se entiende aquí el efecto alterno que conduce a la destrucción del agente de humectación hidrosoluble agregado con los componentes de la emulsión.

Finalmente también se conoce la obtención de emulsiones de agua-en-aceite que contienen polímero a partir de mon

meros de vinilo hidrosolubles por polimerización en emulsión inversa. Para ello se emulsionan, con ayuda de un emulsionante agua-en-aceite, soluciones acuosas de monómeros en un hidrocarburo inerte y se calienta en presencia de cantidades catalíticas de un catalizador peroxídico. Si bien se forma aquí un polímero de partícula muy fina, los polímeros obtenidos según esta técnica son, en comparación con los de solución acuosa, de peso molecular relativamente bajo y frecuentemente no alcanzan los pesos moleculares extremadamente altos necesarios para la mayoría de los campos de aplicación prácticos (vease la patente alemana 1.089.173).

El objeto de nuestra solicitud de patente en España nº 431.369 es un procedimiento para la obtención de polímeros hidrosolubles de peso molecular extremadamente alto, en forma de emulsiones estables de agua-en-aceite, por polimerización de como mínimo un monómero hidrosoluble  $\alpha, \beta$ -monocolefinicamente insaturado en una emulsión de agua-en-aceite, caracterizado porque la polimerización se inicia con ayuda de un fotoiniciador soluble en la fase acuosa o en la fase oleagosa y a luz ultravioleta.

El cometido de la presente invención es transformar los polímeros hidrosolubles de alto peso molecular, obtenidos según la solicitud española pendiente nº 431.369, que se presentan en forma de una emulsión de agua-en-aceite, en un sistema de un solo componente estable y con ello de almacenamiento arbitrariamente largo, que, al agregar agua, rápidamente se puede transformar en una solución acuosa del polímero.

Este cometido se soluciona debido a que las emulsiones de agua-en-aceite que contienen polímero, obtenidas según la solicitud nº 431.369, por extracción de agua se transforma

en dispersiones de polímero no-acuosas, extraordinariamente estables, con un tamaño medio de partícula del polímero de 0,01  $\mu$  y para mejor volver a disolver las partículas dispersadas en agua, antes o después de la etapa de la extracción de agua, se mezclan con un agente de humectación hidrosoluble.

El objeto de la presente invención es, por lo tanto un procedimiento para la obtención de dispersiones no acuosas de polímeros hidrosolubles de alto peso molecular con un tamaño de partícula medio de los polímeros de 0,01 - 1  $\mu$  y con una estabilidad mecánica y al almacenamiento extraordinaria, caracterizados porque polimeriza como mínimo un monómero hidrosoluble,  $\alpha, \beta$ -monoolefinicamente insaturado en una emulsión de agua-en-aceite con ayuda de como mínimo un fotoiniciador y luz ultravioleta y, antes o después de la adición del agente de humectación hidrosoluble, se deshidrata azeotropicamente hasta un contenido residual de agua de menos de un 5% en peso, referido al polímero.

Objeto de la invención es también un procedimiento para la obtención de soluciones acuosas de polímeros hidrosolubles, de alto peso molecular, a partir de dispersiones no acuosas, caracterizado porque polímeros hidrosolubles, de alto peso molecular, que se han obtenido por polimerización de como mínimo un monómero hidrosoluble en una emulsión de agua-en-aceite con ayuda de como mínimo un fotoiniciador y luz ultravioleta, antes o después de la adición de un agente de humectación hidrosoluble, azeotropicamente se deshidratan hasta un contenido de agua residual de menos de un 5 %, referido al polímero, y la dispersión estable, almacenable, obtenida del polímero, con un tamaño de partícula medio de 0,01 - 1  $\mu$ , directamente o más adelante se mezcla con agua, formandose así soluciones

acuosas del polímero.

Era sorprendente que, contrario a las indicaciones efectuadas en la patente US 3 507 840 (vease la columna 2, líneas 30 - 40) según las cuales los polímeros hidrosolubles ac-  
5 trópicamente deshidratados pierden una parte considerable de su eficacia original, siempre que no se cumplan las medidas allí descritas (adición de sales especiales), los polímeros de las dispersiones de la presente invención, también después de la deshidratación, mantengan su actividad polímera total. Así  
10 mismo se ha descubierto que durante la deshidratación, a pesar del aumento de la concentración del polímero, la viscosidad de la dispersión de polímero se reduce claramente.

Además, las dispersiones de polímero deshidratadas son extraordinariamente estables y tampoco después de varios  
15 meses de almacenamiento se presenta sedimentación alguna. Además de una excelente estabilidad al almacenamiento poseen una alta estabilidad contra todos los agentes hidrosolubles, por ejemplo con respecto a los agentes de precipitación de polímeros usuales, tales como acetona u alcoholes inferiores, éter  
20 cíclicos hidrosolubles, del tipo dioxano y tetrahydrofurano, así como ésteres glicólicos, tales como acetato de metil- y etilglicol.

Además, las dispersiones de la presente invención muestran una compatibilidad inesperada contra un gran número  
25 de agentes de humectación hidrosolubles sin por ello perder su estabilidad original.

En tales mezclas poseen las dispersiones de polímero un carácter hidrófilo y son así capaces de transformarse, al ser mezcladas con agua, por sí mismas en una solución de  
30 límero acuosa.

**POOR  
QUALITY**

Los polímeros hidrosolubles, a emplear según la presente invención, se obtienen según la solicitud española nº 431 369 por polimerización de como mínimo un monómero hidrosoluble en una emulsión de agua-en-aceite con ayuda de como mínimo un fotoiniciador y luz ultravioleta.

Bajo monómeros hidrosolubles se entienden aquellos monómeros de los cuales, o bien de sus sales, se pueden obtener como mínimo soluciones al 2 % en peso en agua a una temperatura de  $t = 25^{\circ}\text{C}$ .

Como compuestos hidrosolubles sean mencionados como ejemplos:

(A) Ácidos carboxílicos hidrosolubles con 3 a 6, preferentemente 3 - 4 átomos de carbono, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido aconítico, o bien las sales alcalinas y amónicas de los ácidos antes mencionados, preferentemente ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico.

(B) Semiésteres hidrosolubles de los ácidos di- y tricarbónicos con 4 - 6 átomos de carbono y alcoholes alifáticos monovalentes con 1 - 8 átomos de carbono o sus sales alcalinas y amónicas, por ejemplo, semiésteres del ácido maléico, o sus sales alcalinas o bien amónicas.

(C) Ácidos sulfónicos  $\alpha, \beta$ -monololefínicamente insaturados, tales como ácido vinilsulfónico o ácido estireno sulfónico.

(D) Amonialquilésteres hidrosolubles, primarios, secundarios terciarios, del ácido (met)acrílico con 2 - 4 átomos de carbono en el resto alquilo, por ejemplo, dimetilaminoetil(met)acrilato; dietilaminoetil(met)acrilato, dimetilaminopropil(met)acrilato; dimetilaminobutil(met)acrilato, o bien sus sales con ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, á

do acético, etc., preferentemente dimetilaminoetil(met)acrilato.

(E) Metacrilamida, acrilamida.

5 (F) Dialquilaminoalquil(met)acrilamidas con 1 - 2 átomos de carbono en el grupo alquilamino y 1 - 4 átomos de carbono en el segundo grupo alquilo, o bien sus sales con ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido acético etc., tal como dimetilaminometil(met)acrilamida.

10 (G) N-metilol(met)acrilamida o bien N-alcoximetil(met)acrilamida con 1 - 2 átomos de carbono en el grupo alcoxi, tal como N-metoximetil(met)acrilamida.

Preferentemente se emplean los monómeros del grupo (A), (D), (E) y (F) o sus mezclas.

15 Una mezcla de monómeros, especialmente preferente, se compone de un 90 - 70 % en peso de acrilamida y 10 - 30 % en peso de dimetilaminoetilmetacrilato. En igual proporción se incorporan los monómeros, estadísticamente repartidos, en el polímero.

20 Los monómeros, o bien sus sales, se emplean en el procedimiento de la presente invención como soluciones acuosa al 20 - 80 % en peso, preferentemente al 50 a 70 % en peso.

25 Como fase oleaginosa puede servir cualquier líquido que no disuelva los monómeros empleados y no sea miscible con agua. Preferiblemente se emplean: hidrocarburos alifáticos y aromáticos, líquidos, así como sus productos de sustitución y mezclas. Sean mencionados: benceno, tolueno, xileno, decalina, tetralina, aceites minerales, keroseno, petróleo, parafinas, isoparafinas, bencina, bencina de laca, mezclas de xileno, o sus mezclas.

30 La proporción en peso entre la fase oleaginosa y la

fase acuosa que contiene el monómero se puede variar, según los monómeros empleados, entre amplios límites, encontrándose preferentemente en 3 : 1 a 1 : 2,5.

5 Para emulsionar la fase acuosa en la fase oleaginosa se pueden emplear todos los emulsionantes de agua-en-aceite conocidos, generalmente aquellos con valores HLB bajos /Hidrophile-Lipophile-Balance (véase el folleto de la firma Atlas Chemical Industries, 1.963, "Das Atlas HLB-System"/. Son especialmente adecuados el sorbitano-éster de ácido graso, tales  
10 como el monooleato, estearato, laurato, palmitato de sorbitano, polioxietilén-sorbitan-éster de ácido graso, es decir los productos de reacción de 1 mol del sorbitano-éster de ácido graso indicado con 4 - 40 moles de óxido etilénico, polioxietilén-éster sorbitico de ácidos grasos y resínicos o sus mezclas.  
15 Se emplean preferentemente en cantidades entre un 5 y 20 % en peso, referido a la fase oleaginosa.

Como fotoiniciadores son adecuados los compuestos empleados usualmente, por ejemplo, benzofenona, así como en general los compuestos ceto aromáticos que se derivan de la benzofenona, tales como alquilbenzofenonas, benzofenonas halogenadas, según la publicación alemana DOS 1 949 010, la cetona de Michlers, antrona, las benzofenonas halogenadas. Además son adecuados la benzofina y sus derivados, tales como según las publicaciones alemanas DOS 1 769 168, 1 769 853,  
20 1 769 854, 1 807 297, 1 807 301, 1 919 678 y la publicación alemana DAS 1 694 149. Fotoiniciadores, asimismo eficaces, es la antraquinona y numerosos de sus derivados, por ejemplo,  $\beta$ -metilantraquinona, terc.-butilantraquinona y el éster del ácido antraquinoncarboxílico, así como el éster de oxina según  
25 la publicación alemana DOS 1 795 089.  
30

En especial se emplean la benzoína así como sus alquiléteres, tales como metiléter, etiléter, propiléter, isopropiléter; las aciloínas aromáticas sustituidas en la posición  $\alpha$  o sus éteres, tales como por ejemplo las sales alcalinas de benzoiletiléter del ácido  $\alpha$ -propiónico.

Los fotoiniciadores se pueden emplear en concentraciones de un 0,005 - 10 % en peso, preferentemente de un 0,01 - 0,1 % en peso, referido a los monómeros empleados. Se pueden utilizar uno o varios fotoiniciadores.

Como fuentes de rayos para la realización de la fotopolimerización se pueden utilizar irradiadores artificiales cuya emisión se encuentre en la zona de 1.500 a 5.000 Å, preferentemente 3.000 - 4.000 Å. Son ventajosas las lámparas de vapor de mercurio, de xenón y de tungsteno, los tubos luminosos, las lámparas de arco de carbono, pero también la luz solar, especialmente los tubos de luz fluorescente.

La realización del procedimiento de la presente invención se puede efectuar tanto en forma discontinua como también en forma continua.

Por lo general se emulsionan primeramente las soluciones acuosas de los monómeros bajo la actuación de fuerzas de zallamiento altas en la fase oleaginosa que, por lo general, contienen los emulsionantes de agua-en-aceite. Los fotoiniciadores empleados se pueden encontrar, según su solubilidad, tanto en la solución de monómeros acuosa como también en la fase oleaginosa.

La emulsión agua-en-aceite obtenida se irradia con luz, desarrollándose la polimerización de los monómeros casi cuantitativamente. La evacuación del calor de polimerización se puede realizar mediante refrigeración exterior o mediante

evaporación de una parte de la fase oleaginosa, por ejemplo, bajo reflujo.

La distancia de separación de la fuente de luz de la mezcla de reacción depende de la intensidad de la fuente de luz, de la duración de la irradiación, de la clase del iniciador y, en los procedimientos continuos, de la velocidad del líquido de reacción en el tubo reactor. Puede ascender a 1 cm - 100 cm. El espesor de capa de la emulsión agua-en-aceite a polimerizar asciende, según su permeabilidad a la luz, preferentemente a 0,5 - 20 cm. Preferentemente se sumerge la fuente de luz o bien las fuentes de luz en el medio de polimerización (emulsión agua-en-aceite).

La duración de la irradiación depende de la clase y concentración de los monómeros empleados, de la intensidad de la fuente de luz y de la densidad de la irradiación, del espesor de la capa a polimerizar, de la clase y cantidad de los fotoiniciadores empleados y puede durar desde algunos segundos hasta varias horas, preferentemente unos 10 minutos a 3 horas.

Las temperaturas de polimerización se pueden seleccionar entre un amplio margen. Ascienden preferentemente desde -10°C hasta unos 100°C. En una forma de ejecución preferentemente de la presente invención se polimeriza a temperatura ambiente (t 20 - 25°C) sin la alimentación de calor.

La concentración de polímero en la emulsión agua-en-aceite puede oscilar entre un amplio límite. Generalmente asciende el contenido en polímero en la emulsión agua-en-aceite obtenida a un 10 - 50% en peso.

La deshidratación de las emulsiones agua-en-aceite se efectúa generalmente mediante la mezcla con líquidos orgánicos que forman con agua mezclas azeotrópicas, tales como benc

no, tolueno, heptano, etc. y ulterior calentamiento hasta el punto de ebullición. Preferentemente sirve el mismo líquido orgánico, empleado como fase oleagosa, como agente de deshidratación azeotrópica. La mezcla azeotrópica se separa por destilación - en caso dado bajo presión más reducida - y se separa después de su condensación en una fase acuosa y en una fase orgánica. Este proceso se continúa hasta que casi toda el agua se haya retirado del polímero. La fase orgánica se puede reciclar también en forma continua, a través de un separador de agua, al recipiente de reacción.

La destilación azeotrópica se efectúa a temperatura por debajo de 100°C, preferentemente a 50 - 70°C, si se desea bajo presión más reducida. Las viscosidades de las dispersiones deshidratadas - el contenido de agua deberá ser inferior a un 5 % en peso, preferentemente inferior a un 3 % en peso, referido al polímero - se encuentran considerablemente por debajo, en comparación con las correspondientes emulsiones de agua-en-aceite, con igual contenido en sólidos e igual composición de la fase oleagosa, tal y como también se aprecia en los ejemplos.

Las viscosidades más bajas con mayores contenidos de sólidos y una manipulación igual de buena o bien mejorada, significan un considerable ahorro en gastos de transporte y espacio de transporte.

Los procedimientos de deshidratación azeotrópicos de los geles de polímeros hidratados por destilación azeotrópica son en sí conocidos (véase la publicación alemana DOS 2 064 1 y 2 207 795).

Los copolímeros lineales en las dispersiones de la

presente invención poseen pesos moleculares medios de 5.000. como mínimo.

5 Las dispersiones de la presente invención, que contienen menos de un 5 % en peso de agua, referido al polímero, se pueden mezclar, para la obtención de las soluciones acuosas de los polímeros, con el agua en el lugar de su empleo, introduciéndose preferentemente las dispersiones en agua. Las soluciones acuosas tienen preferentemente contenidos en sólidos inferiores a un 5 % en peso. Visto con exactitud las dispersiones se transforman aquí en emulsiones de aceite-en-agua apareciendo ópticamente como soluciones claras. Para su empleo como agentes de retención y aceleradores de la deshidratación pueden contener las soluciones de polímero contenidos en sólido muy por debajo de un 1 % en peso.

15 Para volver a disolver limpia y rápidamente en agua se pueden mezclar las dispersiones de la presente invención, antes o después de su deshidratación, con agentes de humectación hidrosolubles.

20 Como agentes de humectación hidrosolubles se emplean con preferencia: alquil- o bien aralquilfenoles etoxilados con 8 a 20 átomos de carbono en el resto alquilo o bien aralquilo por ejemplo, nonifenoles o bien 4-hidroxidifenilo bencilado con cadenas de poliéster de mas de 8, preferentemente 10 - 20 unidades de óxido etilénico, los productos de condensación de 25 alcoholes grasos ( $C_8-C_{20}$ ) de cadena larga ó ácidos grasos ( $C_{12}-C_{20}$ ) con más de 10, preferentemente 20 a 50 unidades de óxido etilénico.

30 Las concentraciones de los agentes de humectación hidrosolubles en las dispersiones de polímero de la presente invención puede ascender a un 5 - 20 % en peso, referido a 1

dispersión.

La adición de los agentes de humectación hidrosoluble se puede efectuar tanto antes como también después de la deshidratación. Preferentemente se agregan a la dispersión de polímero después de la deshidratación azeotrópica, en caso dado, empleando 5 - 20 % en peso, referido a la dispersión, de facilitadores de la disolución.

Como facilitadores de la disolución son adecuados todos los líquidos orgánicos que disuelven al agente de humectación hidrosoluble y que sean miscibles con la fase exterior. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos tal como benceno, tolueno, mezclas de xileno; hidrocarburos clorados, tales como tetraclorocarbono, cloruro metilénico, clorobenceno, diclorobenceno, etc.; los alcoholes alifáticos superiores  $C_6-C_7$ , tales como decanol, undecanol; los cicloalifatos 6 a 10 átomos de carbono, tales como decalina, tetralina o mezclas, preferentemente los alcoholes alifáticos superiores y los cicloalifatos.

La combinación de las propiedades deseadas en las dispersiones de la presente invención, tales como elevado contenido en sólidos de polímeros de peso molecular extremadamente alto con baja viscosidad, rápida diluibilidad con agua a una solución de polímero y la estabilidad extraordinaria de las dispersiones de polímero, obtenidas según la presente invención, les imprimen excelentes propiedades técnicas de aplicación.

La concentración de polímero de las dispersiones se puede graduar entre amplios límites. Generalmente se encuentra el contenido en polímero en un 10 - 50, preferentemente 30 - 50 % en peso, referido a la dispersión de polímero y se puede

POOR  
QUALITY

aumentar arbitrariamente mediante separación por destilación de ulteriores proporciones de fase oleaginosa.

5 Los polímeros se mantienen en forma finísimamente r-  
partida, con un tamaño medio de partícula de 0,01 - 1  $\mu$ , en  
la dispersión y en esta forma de partícula fina son exelente-  
mente adecuados para la preparación de soluciones de polímero  
acuoso, preferentemente como agente de retención para materia-  
les de carga y aceleradores de la deshidratación en la fabri-  
cación de papel, pero también como agentes de apresto para te-  
10 tiles, aprestamientos y agentes espesadores y como coloides  
protectores.

Las indicaciones en % en los ejemplos se refieren a  
peso siempre que no se indique otra cosa. Las mediciones de  
viscosidad se han efectuado siempre a  $t = 20^{\circ}\text{C}$ .

15 Ejemplo 1

Obtención del polímero

Fase oleaginosa: 150 g de mezcla de isoparafina ( $\text{C}_9$  a  $\text{C}_{12}$ )

Punto de ebullición<sup>760</sup> : 150 - 200°C

25 g de monooleato de sorbitano

20 0,05 g de benzoinisopropiláter

Fase acuosa: 70 g de acrilamida

30 g de dimetilaminoetilmetacrilato

35 g de agua.

25 El pH de la fase acuosa se ajustó a 6, con ácido c  
rídrico al 36 %.

Mediante un mezclador intenso se emulsionó la fase  
acuosa en la fase oleaginosa formándose una emulsión de agua-  
en-aceite estable.

Aparato de ensayo:

En un tubo de vidrio vertical se encontraba, concén-  
tricamente, la fuente de luz ultravioleta (Philips-Lauchtsto-  
ffröhre TL 05/6 W).

5 Para mejor evacuación del calor de reacción se ter-  
moestabilizó el recipiente de reacción desde fuera por un envol-  
vente de agua, por dentro por refrigeración de agua de la fue-  
te de luz ultravioleta. La temperatura de la mezcla de reacción  
fue al comienzo de la polimerización de 20°C.

10 Polimerización: Después de introducir la emulsión de monómero  
en el aparato de ensayo se enjuagó durante unos 30 minutos con  
nitrógeno para eliminar los residuos de oxígeno y después se  
conectó la lámpara ultravioleta. También durante la polimeriza-  
ción se mantuvo una corriente de nitrógeno moderada.  
Tiempo de reacción: 30 minutos.

15 La emulsión de agua-en-aceite tiene un contenido  
de polímero (polímero A) de un 33%. Su viscosidad según Brook-  
field ascendió a 35 cP y el tamaño medio de las partículas a-  
scendió a 0,5  $\mu$ m. La viscosidad según Brookfield de una solu-  
ción acuosa al 0,5 % del polímero sólido A (pH = 4,0) era de  
20 745 cP.

Obtención de la dispersión no acuosa:

25 a) La deshidratación de la emulsión de agua-en-aceite (polí-  
mero A) se efectuó mediante adición de aproximadamente un 30%  
en peso de tolueno, referido a la emulsión de agua-en-aceite  
a 65°C y ligera sobrepresión. Después de la separación de fe-  
ses en un separador de agua se recicló el tolueno al recipie-  
nte de destilación hasta que el contenido en agua del polímero  
era inferior a un 2 % en peso.

30 Dispersión de polímero: Contenido en polímero: 40,1 % en peso  
de polímero B

Tamaño medio de partícula: 0,5  $\mu$ m.

Viscosidad según Brookfield: 8 cP

Viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 5% del polímero B (pH=4,0): 740 cP-

5

b) Deshidratación de la emulsión agua-en aceite (Polímero A) se efectuó sin la adición de tolueno a 60°C, una presión de 15 Torr y bajo reciclado continuo de la fase orgánica volátil al recipiente de destilación hasta que el contenido en agua del polímero se encontraba por debajo de un 1 % en peso. A continuación se indican las propiedades de la dispersión o bien del polímero C:

10

Dispersión de polímero: Contenido en polímero: 41,5 % en peso de polímero C

15

Tamaño medio de partícula: 0,5  $\mu$ m.

Viscosidad según Brookfield: 10, cP

Viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 % del polímero (polímero C), (pH=4,0): 760 cP.

20

Transformación de la dispersión en una solución acuosa:

15 % en peso, referido a la dispersión, de una mezcla líquida de 2 partes de nonilfenol etoxilado con 10 unidades de óxido etilénico y 1 parte de decalina se mezclan con la dispersión del polímero. A continuación se introduce la dispersión, prevista de agente de humectación y disolvente, en tanta agua de manera que se formen soluciones al 0,017; 0,003; 0,007 o bien 0,01 %.

25

30

Las soluciones de polímero se emplean como agente de retención en la fabricación de papel. Como se explica en los ejemplos de aplicación a continuación, por la retirada de agua no se influyen desfavorablemente las propiedades de

polímero. El copolímero obtenido según el ejemplo 1 mantiene también después de la deshidratación azeotrópica, su total eficacia como agente de retención en la fabricación de papel.

Aplicación 1

5            Como medida para la aceleración de la deshidratación a esperar en una máquina de fabricación de papel de la práctica se determinó el grado de molturación según Schopper-Riegler. Contra mas se reduzca el grado de molturación por el agente de retención agregado mejor será la aceleración de la deshidratación esperada. Papel viejo mixto se batió en el agitador rápido, se mezcló con 1 % de sulfato de aluminio (referido a la celulosa seca) y con ácido sulfúrico se ajustó a un pH de 4,

10            En cada caso una solución al 0,3 % de los polímeros A, B y C según el ejemplo 1 se agregaron al material fibroso antes de su introducción en el aparato de Schopper-Riegler.

15            Se lograron los siguientes resultados, indicándose las cantidades de adición como polímero al 100 %, referido al material fibroso en seco.

Cantidad de adición	Grado de molturación según Schopper-Riegler
Agente sin retención	55SR
0,017 % del polímero A	45SR
0,017 % del polímero B	45SR
0,017 % del polímero C	44SR

Aplicación 2

En una máquina de papel de ensayo (Sistema Kämmerer

**POOR  
QUALITY**

se preparó un papel de una materia prima de 70 % de celulosa sulfítica de pino, blanqueado, y 30 % de celulosa sulfítica, madera de fronda, blanqueada, bajo adición de 24 % de China Clay, 1 % de cola de resina (abietinato sódico) y 3 % de sulfato de aluminio (en cada caso referido a la celulosa seca) jo un pH de 4,8. Poco antes de la introducción del material la máquina de fabricar papel se dosificó en forma continua l solución al 0,03 % muy diluida con agua del polímero C según el ejemplo 1. El efecto de retención se determinó por medici del contenido en sólidos en las aguas residuales de la máqui na de fabricar papel.

La tabla a continuación muestra los resultados, indicandose las cantidades de adición como polímero C al 100 % según el ejemplo 1, referido a la celulosa seca.

Cantidad de adición	Contenido en sólidos en las aguas residuales
Agente sin retención	667 mg/l
0,003% del polímero C	145 mg/l
0,007% del polímero C	127 mg/l
0,01 % del polímero C	115 mg/l

### 20 Aplicación 3

Para demostrar que las dispersiones de polímero se según la presente invención también muestran una buena eficacia bajo condiciones netras, o bien debilmente alcalinas, se var ron las condiciones de obtención para el papel del ejemplo d aplicación 2 como sigue:

En lugar de un 25 % de China Clay se agregaron un 25 % de ca

bonato de calcio natural, en lugar de un 1% de cola de resina un 1% de dicetano y sin sulfato de aluminio se preparó el papel a un pH de 7,5. Se dosificó de nuevo en forma continua una solución acuosa al 0,03 % del polímero C según el ejemplo 1 y el efecto de retención se determinó como en el ejemplo de ejecución 2.

Cantidad de adición	Contenido en sólidos en las aguas residuales
Agente sin retención	552 mg/l
0,003% del polímero C	177 mg/l
10 0,007% del polímero C	136 mg/l
0,01 % del polímero C	105 mg/l

Ejemplo 2

Obtención del polímero:

15 Fase oleaginosa: 150 g de decalina  
20 g de monooleato de sorbitano  
0,05 g de benzoinisopropiléter  
Fase acuosa: 100 g de ácido acrílico  
80 g de agua de amoníaco (al 26 %) pH:

Realización del ensayo como en el ejemplo 1

20 Duración de la irradiación: 20 minutos

Propiedades de la emulsión agua-en-aceite:

Contenido en polímero: 35 % en peso  
Viscosidad según Brookfield: 20 cP  
Tamaño medio de partícula: 0,1  $\mu$ m

25 Propiedades del polímero:

Viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 % del polímero (pH

7,0): 630 cP

La deshidratación de la emulsión agua-en-aceite se efectuó sin la adición de un agente de deshidratación a 65°C y ligera sobrepresión hasta que el contenido en agua del polímero ascendió a <1 % en peso.

Propiedades de la dispersión de polímero:

Contenido en polímero: 41 % en peso

Viscosidad según Brookfield: 9 cP

Tamaño medio de partícula: 0,4  $\mu$ m

Propiedades del polímero:

Viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 % del polímero (pH = 7,0): 700 cP

Después de agregar 15 % en peso de una mezcla líquida de 6 partes de decanol-1 y 10 partes de nonilfenol etoxilado (15 unidades de óxido etilénico) a la dispersión deshidratada se formó una dispersión de poliacrilato hidrófila que lógicamente y con rapidez se puede transformar, al mezclar con agua, en una solución acuosa al 1 % de poliacrilato.

### Ejemplo 3

#### Obtención del polímero:

Fase oleaginosa : 100 g de éter de petróleo (p.ab. 760: 110 140°C)

50 g de tolueno

30 g de monoestearato de sorbitano

6,3 g de ácido metacrílico

Fase acuosa: 93,7 g de acrilamida

109,2 g de agua

0,05 g de benzoinetiléter de ácido  $\alpha$ -propiónico (sal sódica)

**POOR  
QUALITY**

La polimerización se efectuó según las condiciones del ejemplo 1.

Duración del ensayo: 20 minutos

Propiedades de la emulsión agua-en-aceite: Contenido en polímero: 25,7%

Viscosidad según Brookfield: 40 cP

Tamaño medio de partícula: 0,2  $\mu$ m

Propiedades del polímero: Viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 % del polímero (pH = 4,0): 290 cP.

Ya antes de la deshidratación se le agregó a la emulsión de agua-en-aceite una mezcla líquida de 5 partes de decalina, 15 partes de n-heptano y 10 partes de benciloxidifenilo etoxilado (15 unidades de óxido etilénico) y a continuación se deshidrató azeotropicamente, después de agregar un 30 % en peso de benceno, referido a la emulsión de agua-en-aceite, a 70°C bajo ligera depresión.

Propiedades de la dispersión del polímero: Contenido en polímero: 33 % en peso

Viscosidad según Brookfield: 15 cP

Contenido en agua del polímero: 1 %

Tamaño medio de partícula: 0,4  $\mu$ m.

Propiedades del polímero: Viscosidad según Brookfield de una solución acuosa al 0,5 % de polímero (pH = 5,0): 300 cP.

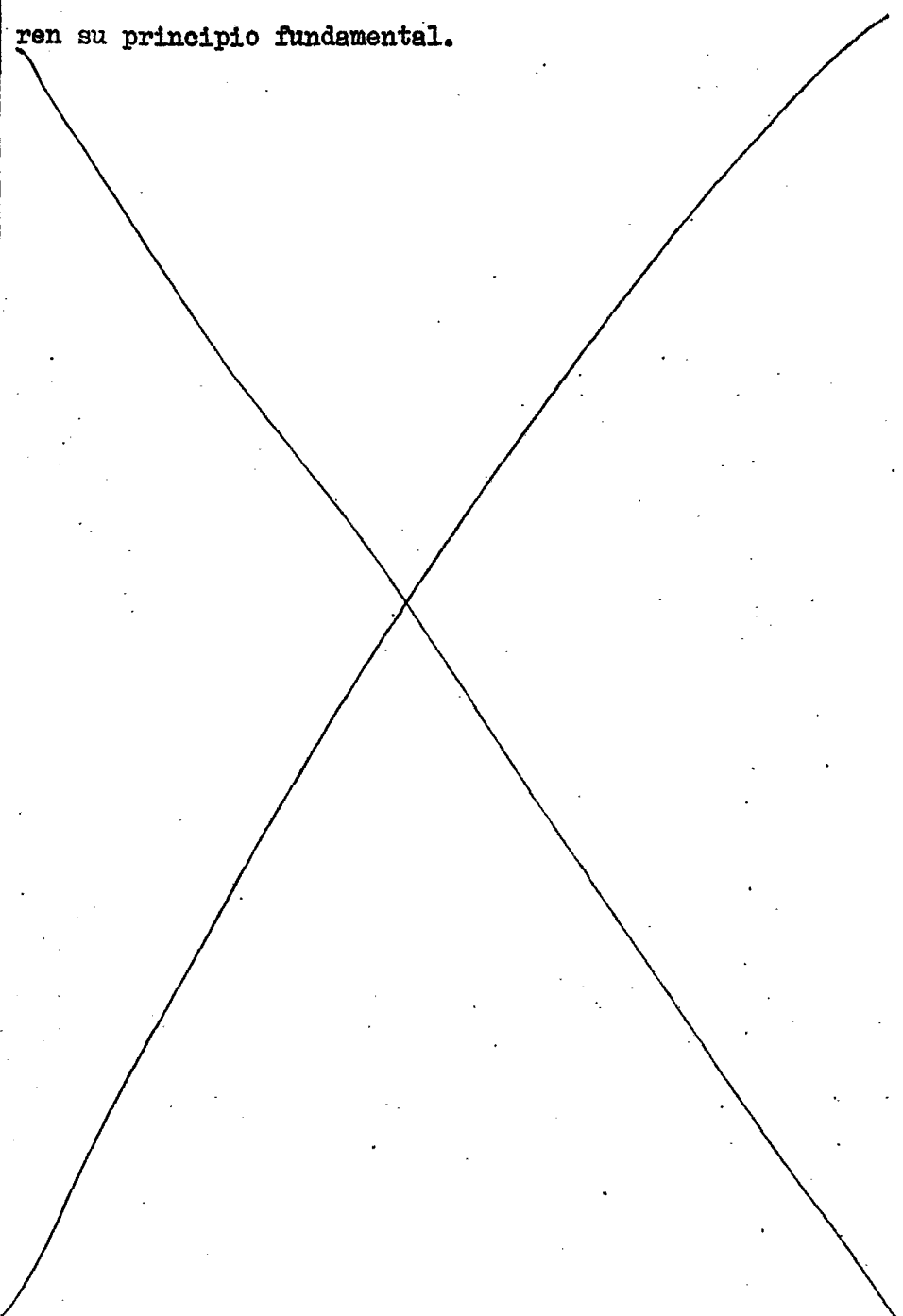
La dispersión de polímero así obtenida (100 g) dió, al mezclar con 1900 g de agua, en el plazo de pocos segundos una solución acuosa al 5 % del polímero.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento,

**POOR  
QUALITY**

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.



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de dispersiones no acuosas de polímeros hidrosolubles, que mediante adición de agua se pueden transformar en soluciones acuosas, de alto peso molecular con una estabilidad mecánica y al almacenamien  
to extraordinaria y con un tamaño de partícula medio de 0,01 - 1  $\mu$ , caracterizado porque los polímeros se polimerizan como mínimo un monómero hidrosoluble,  $\alpha, \beta$ -monoclefinicamente insaturado en una emulsión de agua-en-aceite con ayuda de como  
10 mínimo un fotoiniciador y luz ultravioleta y, antes o después de la adición de un agente de humectación hidrosoluble, se deshidrata azeotropicamente hasta un contenido residual en agua de menos de un 5% en peso, referido al polímero.

15 2.- Procedimiento para la obtención de dispersiones no acuosas de polímeros hidrosolubles, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 NOV. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
GÓMEZ ASEDO Y MOJER

Dr. Fernando L. Gascó Fernández

