

26348

REF. Case 2732.

Int. Cl.ª: C08F

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un<sup>a</sup>

## PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NALCO CHEMICAL COMPANY.

RESIDENCIA: 2901 Butterfield Road, OAK BROOK,

Illinois, Estados Unidos.-

ENUNCIADO: UN METODO PARA AUMENTAR LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSION DE AGUA EN ACEITE DE UN POLIMERO DE ACRILAMIDA.-

Prioridad: Patente estadounidense n.º 489.966 del 19 julio 74.

ann.-

**POOR  
QUALITY**

1           Esta invención se refiere a un método nuevo mejorado  
de preparación y estabilización de polímeros de acrilami-  
da catiónicos, solubles en agua, por reacción de un aducto  
5           de formaldehído con una emulsión de agua en aceite que con-  
tiene disperso en ella un polímero de acrilamida finamente di-  
vidido, seguido de tratamiento con un ácido inorgánico oxige-  
nado, exento de halógeno (o sus sales metálicas alcalinas).  
El aducto de formaldehído se prepara haciendo reaccionar for-  
maldehído con una amina secundaria. Cuando el aducto de for-  
10           maldehído-amina secundaria se hace reaccionar con la emulsión  
que contiene el polímero, el producto resultante es una emul-  
sión de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónico  
finamente dividido.

15           En la patente estadounidense 2.328.901 se describe la  
reacción de una amina secundaria con formaldehído y después  
la reacción del aducto así formado con una acrilamida polimé-  
rica soluble en agua.

20           Se han presentado graves problemas en estos métodos de  
la técnica anterior. Como la poliacrilamida se encuentra en  
solución acuosa, la concentración de productos obtenidos por  
estos métodos debe estar limitada por la viscosidad del po-  
límico. Con objeto de eliminar este factor de baja concentra-  
ción, también se ha trabajado sobre la preparación de polí-  
25           meros de acrilamida sólidos, modificados catiónicamente. Sin  
embargo, mediante el uso de un polímero sólido el usuario se  
encuentra con que se necesitan unos tiempos extraordinaria-  
mente largos para solubilizar estos productos.

30           El método de esta invención consiste en preparar el  
aducto de formaldehído y después hacer reaccionar el aducto  
con una emulsión de agua en aceite que contiene disperso en

1 ella un polímero de acrilamida finamente dividido, seguido de  
la adición de un ácido inorgánico oxigenado, exento de haló-  
geno, para provocar la estabilidad. El método de esta inven-  
ción proporciona a la técnica un método nuevo y mejorado de  
5 preparación de polímeros de acrilamida catiónica estable en  
un corto periodo de tiempo, así como un polímero con propie-  
dades mejoradas a altas concentraciones, que puede ser inver-  
tido en soluciones acuosas en cuestión de segundos. En esta  
invencción no es necesario utilizar operaciones de precipita-  
10 ción o secado. Asimismo, tampoco es necesaria ninguna opera-  
ción de disolución laboriosa. Por lo tanto, esta invencción  
proporciona a la técnica un método más económico de obtener  
polímeros de acrilamida catiónicamente modificados.

15 Esta invencción proporciona un método para aumentar la  
estabilidad de una emulsión de agua en aceite de un polímero  
de acrilamida catiónicamente modificado, finamente dividido,  
siendo preparado dicho polímero esencialmente mediante las  
siguientes etapas:

- 20 A. Preparación de una solución acuosa de formaldehído y una  
amina secundaria que contiene de 2 a 8 átomos de carbono,  
siendo la relación molar de formaldehído a amina secunda-  
ria de 2 a 8 átomos de carbono de 10:1 a 1:10;
- 25 B. Adición del aducto de formaldehído preparado en la Eta-  
pa A a dicha emulsión de agua en aceite de un polímero de  
acrilamida finamente dividido, en cantidad suficiente pa-  
ra dar una relación molar de aducto de formaldehído a po-  
límero de acrilamida comprendida entre 10:0,1 y 0,1:10 y
- 30 C. Mezcla del aducto de formaldehído y dicha emulsión de agua  
en aceite de un polímero de acrilamida finamente dividido  
durante un periodo de tiempo suficiente para producir una

1 emulsión estable de agua en aceite de un polímero de acril-  
amida catiónicamente modificado, finamente dividido;  
y después dicho método comprende la adición a dicha emulsión  
de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónicamen-  
5 te modificado y finamente dividido de un ácido inorgánico  
oxigenado exento de halógeno o sus sales metálicas alcalinas  
con objeto de ajustar el pH de dicha emulsión de agua en acei-  
te a un valor comprendido entre 1 y 7, durante un tiempo sufi-  
ciente para producir una emulsión de agua en aceite de un po-  
10 límero de acrilamida catiónicamente modificado que presenta  
mayor estabilidad.

Esta invención también proporciona una emulsión esta-  
ble de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónica-  
mente modificado, finamente dividido, que comprende:

- 15 A. Una emulsión de agua en aceite de un polímero de acrilami-  
da finamente dividido que contiene de 10 a 50 % en peso  
de polímero de acrilamida, 25 a 75 % en peso de agua, 5 a  
70 % en peso de un líquido hidrófobo y de 0,1 a 5 % en pe-  
so de un agente emulsionante de agua en aceite, que se ha  
20 hecho reaccionar con:
- B. Una cantidad de solución acuosa que contiene de 0,1 a 55 %  
en peso de un aducto preparado a partir de formaldehído y  
una amina secundaria de 2 a 8 átomos de carbono, siendo  
formado dicho aducto en la reacción de una solución acuosa  
25 de formaldehído con una amina secundaria de 2 a 8 átomos  
de carbono, en relaciones molares comprendidas entre 1:10  
y 10:1, de manera que la relación molar de dicho aducto  
de formaldehído a dicho polímero de acrilamida es de 2:1 a  
30 1:2.

1 C. Un ácido inorgánico oxigenado, exento de halógeno, de ma-  
nera que el pH final de dicha emulsión estable de agua en  
aceite de polímero de acrilamida finamente dividido está  
comprendido entre 0 y 7.

5 Las emulsiones de agua en aceite de polímero de acril-  
amida finamente dividido útiles en esta invención son estables  
pero al mismo tiempo contienen cantidades relativamente gran-  
des de polímero. Los polímeros dispersos en la emulsión son  
bastante estables cuando el tamaño de partícula del polímero  
10 está comprendido entre 2 milimicras y unas 5 micras. El tama-  
ño de partícula preferido está comprendido entre 5 milimicras  
y 3 micras.

La emulsión estable de agua en aceite comprende: 1.  
una fase acuosa; 2. un líquido hidrófobo y 3. un agente emul-  
sionante de la emulsión agua en aceite.  
15

La emulsión que contiene el polímero de esta invención  
comprende una fase acuosa que constituye entre el 30 y el  
95 % del peso de la emulsión. La fase acuosa se define como  
la suma de polímero o copolímero y el agua presente en la  
20 composición. El intervalo preferido es de 70 a 90 % del peso  
de la emulsión. El intervalo más preferido es de 70 a 80 %  
del peso de la emulsión.

La concentración de polímero en la emulsión oscila  
entre 10 y 50 % en peso. Un intervalo preferido es entre 25  
25 y 40 % del peso de la emulsión. El intervalo más preferido  
es entre 25 y 35 % del peso de la emulsión.

Para los fines de esta invención, el término polímero  
de acrilamida incluye los homopolímeros de acrilamida y los  
copolímeros que contienen por lo menos un 20 % y preferible-  
mente un 75 % en peso de acrilamida. Los polímeros de acril-  
30

1 amida más convenientes utilizados en la práctica de esta in-  
vención son la poliacrilamida y sus copolímeros solubles en  
agua, preparados por polimerización de acrilamida con monó-  
5 meros tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido meta-  
crílico, anhídrido maleico, acrilonitrilo, o metacrilato de  
dimetilaminometilo. Un polímero de acrilamida también útil  
en la práctica de esta invención es la poliacrilamida hidro-  
lizada que contiene de 1 a 50 % de los grupos carboxamida  
10 originales hidrolizados a grupos carboxilo. Los pesos molecu-  
lares de estos polímeros y copolímeros son superiores a  
500.000.

El peso molecular de los polímeros de acrilamida an-  
tes descritos puede variar entre amplios límites, v.g. entre  
10.000 y 25 millones. El polímero de acrilamida preferido tie-  
15 ne un peso molecular superior al millón.

La fase orgánica u oleosa de la emulsión comprende un  
líquido hidrófobo inerte. El líquido hidrófobo constituye  
entre 5 y 70 % del peso de la emulsión. El intervalo prefe-  
rido es entre 5 y 30 % del peso de la emulsión. El intervalo  
20 más preferido está comprendido entre 20 a 30 % del peso de  
la emulsión.

Los aceites utilizados para preparar estas emulsiones  
pueden ser seleccionados entre un amplio grupo de líquidos  
orgánicos que incluyen hidrocarburos líquidos e hidrocarbu-  
ros líquidos sustituidos. Un grupo preferido de líquidos or-  
25 gánicos son los hidrocarburos líquidos alifáticos que inclu-  
yen mezclas de compuestos hidrocarbonados aromáticos y ali-  
fáticos que contienen de 4 a 8 átomos de carbono. Así, pue-  
den utilizarse hidrocarburos líquidos orgánicos como benceno,  
30 xileno, tolueno, aceites minerales, querosenos, naftas y,

1 en ciertos casos, petróleo. Un aceite especialmente útil desde el punto de vista de sus propiedades físicas y químicas es el disolvente isoparafínico de cadena ramificada vendido por Humble Oil and Refinery Company bajo el nombre comercial de "Isopar M". Las especificaciones típicas de este disolvente isoparafínico de fracción estrecha están indicados en la Tabla I.

TABLA I

<u>Propiedades de la especificación</u>	<u>Mínimas</u>	<u>Máximas</u>	<u>Método de ensayo</u>
Peso específico API a 60/60°F, (15,5/15,5°C)	48,0	51,0	ASTM D 287
Color Saybolt	30	-	ASTM D 156
Punto de anilina, °F (°C)	185 (85)	-	ASTM D 611
Azufre, ppm	-	10	ASTM D 1266 (método nefelométrico)
Destilación, °F (°C)			
Punto de ebullición inicial	400 (204)	410(209)	
Punto de secado	-	495 (86)	
Punto de inflamabilidad, °F (°C) (cubeta cerrada de Pensky-Martens)	160 (71)	-	ASTM D 93

25 Puede utilizarse cualquier agente emulsionante de agua en aceite convencional, tal como monoestearato de sorbitano, monooleato de sorbitano y los llamados materiales HLB bajo que están todos documentados en la bibliografía y resumidos en Atlas HLB Surfactant Selector. Aunque los emulsionantes mencionados se utilizan en la producción de buenas emulsiones de agua en aceite, pueden utilizarse otros agentes tensoactivos siempre que sean capaces de producir

30

1 estas emulsiones. El agente emulsionante de agua en aceite  
se presenta en cantidades que oscilan entre 0,1 y 5,0 % del  
peso de la emulsión. El intervalo preferido es entre 1,0 y  
5 3,0 % del peso de la emulsión. El intervalo más preferido  
es entre 12 y 2,0 % del peso de la emulsión. Es importante  
que el agente emulsionante seleccionado no reaccione con el  
formaldehído o con el aducto de formaldehído.

Los polímeros considerados para uso en esta invención  
pueden ser sintetizados en forma de emulsión como se descri-  
10 be en la patente estadounidense 3.284.393 de Vanderhoff y  
colaboradores, que se incorpora aquí por referencia. La téc-  
nica de polimerización establecida por Vanderhoff se sigue  
generalmente en la preparación de los látex poliméricos uti-  
lizados en esta invención.

15 También se considera en la práctica de esta invención  
la preparación de emulsiones adecuadas de agua en aceite de  
polímeros solubles en agua por los métodos descritos en las  
patentes estadounidenses 3.624.019 y 3.734.873 de Anderson  
y colaboradores, las cuales son ambas incorporadas aquí por  
20 referencia.

La emulsión de agua en aceite utilizada en la prácti-  
ca de esta invención presenta la propiedad única de disol-  
verse rápidamente en una solución acuosa. La emulsión que  
contiene el polímero libera al polímero en agua en presencia  
25 de un agente tensoactivo en un periodo de tiempo muy corto.  
Esta técnica de inversión está descrita en las patentes es-  
tadounidenses 3.624.019 y 3.734.873 de Anderson y colabo-  
radores.

30 Para preparar un polímero catiónico es necesario for-  
mar un aducto de formaldehído-amina secundaria. Este último

1 puede ser preparado haciendo reaccionar una solución acuosa  
de formaldehído con la amina secundaria. Esta reacción pue-  
de tener lugar a la temperatura ambiente o puede ser efec-  
5 tuada a temperaturas elevadas. Sin embargo, la reacción trans-  
curre rápidamente a la temperatura ambiente. La relación mo-  
lar de formaldehído a amina secundaria puede variar entre  
amplios límites pero la relación preferida está comprendida  
entre 10:1 y 1:10. La relación más preferida de formaldehído  
a amina secundaria es de 2:1 a 1:2. El aducto de formaldehído  
10 debe ser preparado en una forma lo más concentrada posi-  
ble con objeto de reducir al mínimo los efectos de dilu-  
ción sobre el producto final. Sin embargo, debido a las con-  
centraciones de las soluciones acuosas comerciales de formal-  
dehído y de las aminas acuosas, la concentración es limita-  
15 da. Preferiblemente, la concentración del aducto debe ser  
de 0,1 a 55 % en peso. La concentración más preferida del  
aducto es de 25 a 55 % en peso en la solución acuosa.

La amina secundaria preferida utilizada para preparar  
los aductos de formaldehído de esta invención es la dimetil-  
20 amina. Sin embargo, pueden utilizarse otras aminas secunda-  
rias, preferiblemente las que contienen de 3 a 8 átomos de  
carbono y que incluyen metiletilamina, morfolina, dietilami-  
na, piperidina, di-isopropilamina y dibutilamina. Las aminas  
utilizadas pueden ser alifáticas o cíclicas, de cadena li-  
25 neal o ramificada.

Una vez que se ha preparado el aducto de formaldehído,  
se añade a la emulsión de agua en aceite de un polímero  
de acrilamida finamente dividido. La relación molar de aducto  
de formaldehído a polímero de acrilamida contenido en la  
30 emulsión de agua en aceite del polímero de acrilamida finamen-

1 te dividido puede variar entre 10:0,1 y 0,1:10 y preferi-  
blemente entre 0,3:1 y 3,0:1. La relación molar más prefe-  
rida de aducto de formaldehído a polímero de acrilamida con-  
tenido en la emulsión de agua en aceite de acrilamida fi-  
5 namente dividida es de 1:2 a 2:1.

Debido al volumen de agua presente en la solución de  
aducto de formaldehído, con frecuencia es aconsejable agre-  
gar una cierta cantidad de un líquido hidrófobo, como Isopar  
M, junto con agentes tensoactivos adicionales de agua en  
10 aceite para mantener estable y fluída la emulsión de agua en  
aceite. La cantidad óptima de líquido hidrófobo adicional  
que ha de ser agregada debe ser determinada basándose en la  
emulsión de agua en aceite que contiene el polímero de  
acrilamida sobre una base individual; sin embargo, con fre-  
15 cuencia hay que añadir de 25 a 75 % del peso de la solución  
acuosa de formaldehído. El emulgente adicional de agua en  
aceite se agrega para aumentar la estabilidad y también se  
determina sobre la base de la emulsión de polímero de acril-  
amida que se está utilizando, así como del pH de operación  
20 y de la concentración de sal. Sin embargo, el emulgente adi-  
cional se agrega normalmente en una proporción de 1 a 25 %  
sobre la cantidad de líquido hidrófobo adicional agregada.

La reacción puede ser efectuada a la temperatura am-  
biente. Sin embargo, puede calentarse para aumentar la ve-  
25 locidad de reacción. La reacción es rápida y es completa a la  
temperatura ambiente dentro de 60 minutos aproximadamente.  
Utilizando un aducto de formaldehído-amina secundaria, la  
temperatura de reacción no debe pasar de 170°F (77°C) y la  
temperatura mínima no debe ser inferior a unos 30°F (-1°C).  
30

1 El intervalo de temperatura preferido para esta reacción es-  
tá comprendido entre 70 y 140°F (21 y 60°C).

5 Después de dejar que transcurra un periodo de tiempo  
suficiente para que reaccione el formaldehído, resulta una  
emulsión estable de agua en aceite de un polímero de acril-  
amida catiónicamente modificado, finamente dividido.

10 Ahora se ha encontrado que estos polímeros de acril-  
amida catiónicamente modificados antes producidos pueden ser  
estabilizados todavía más mediante la adición de un ácido  
inorgánico oxigenado, exento de halógeno, o sus sales metá-  
licas alcalinas, a la emulsión de agua en aceite de un po-  
límico de acrilamida catiónicamente modificado, finamente  
dividido, para llevar el pH de la emulsión de polímico a un  
valor comprendido entre 0 y 6.

15 Debido a los problemas encontrados con la estabilidad  
de los polímeros catiónicos anteriormente descritos, entre  
los que se encuentran la reticulación de los grupos formal-  
dehído que no han reaccionado y una inversión de la reacción  
aldehído-amina, se ha tratado de encontrar un aditivo quími-  
co adecuado que fuera compatible con la emulsión de agua en  
20 aceite pero al mismo tiempo reaccionara con el formaldehído  
presente que no ha reaccionado, ya sea sobre el esqueleto  
del polímico o en solución con objeto de que el formaldehído  
se vuelva no reactivo y eliminar la reticulación. Otras  
25 propiedades de los "secuestradores" de formaldehído inclu-  
yen la idea de que el secuestrador empleado debe ser econó-  
micamente asequible para el trabajo industrial y no debe  
producir una dilución significativa del producto polimérico.

30 En un estudio se emplearon varios secuestradores, que  
son los compuestos que reaccionarían con el formaldehído pa-

1 ra hacerlo no reactivo. Se evaluaron dos consideraciones  
 en la selección de los secuestradores: 1) la estabilidad  
 de la emulsión de agua en aceite frente al secuestrador, es  
 decir, su compatibilidad con el látex y 2) el efecto que  
 5 tiene el secuestrador sobre el polímero. En la siguiente Ta-  
 bla II se encuentra una lista de los secuestradores más in-  
 teresantes estudiados, junto con el intervalo de pH estudia-  
 do en los ensayos de estabilidad realizados sobre las dos  
 variables discutidas antes a 40°C.

10 TABLA II

<u>Secuestrador</u>	<u>Intervalo de pH estudiado</u>	<u>Estabilidad en estu- fa a 40°C</u>	
		<u>Látex</u>	<u>Polimero</u>
Etilenglicol	6 - 9	Buena	↑ Inferior a 1 semana ↓
Resorcinol	10,5	Mala	
NH <sub>3</sub>	8 - 11	pH alto, mala	
		pH bajo, buena	
DMA	8 - 13	pH alto, mala	—
		pH bajo, buena	
HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	Invertido duran- te la adición		
NaHSO <sub>3</sub>	4 - 7	Buena	2 semanas
SO <sub>2</sub>	1 - 7	Buena	4 semanas
-----	8 - 13	Mala	Inferior a 1 semana

25

Como puede verse, la adición de dióxido de azufre o  
 bisulfito sódico a la emulsión del agua en aceite de un po-  
 límero de acrilamida catiónicamente modificado, finamente di-  
 vidido, aumenta espectacularmente la estabilidad del produc-  
 to final. Optimizando el nivel deseado de dióxido de azufre,

30

1 se ha encontrado que para obtener la estabilidad máxima del  
polímero de acrilamida catiónicamente modificado, hay que  
agregar de 50 a 85 % en peso de dióxido de azufre (calcula-  
do sobre el polímero contenido en la emulsión de agua en  
5 aceite) a la emulsión de agua en aceite de un polímero de  
acrilamida catiónicamente modificado, finamente dividido.  
Un intervalo preferido para obtener una estabilidad óptima  
es de 70 a 85 % de dióxido de azufre calculado sobre el po-  
límero catiónicamente modificado contenido en la emulsión  
10 de agua en aceite. Utilizando cantidades menores de  $\text{SO}_2$ , se  
obtienen polímeros de acrilamida catiónicamente modificados  
menos estables.

Aunque puede utilizarse bisulfito sódico o cualquiera  
de las sales metálicas alcalinas como  $\text{KHSO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  o  
15  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , la posibilidad de introducir estos compuestos en  
emulsiones de agua en aceite es disminuída a causa de su so-  
lubilidad en agua y de la dilución por el agua del látex po-  
limérico. Otros secuestradores que aparentemente resultan  
prometedores son el ácido fosfórico y el ácido fosforoso.

20 En la adición del ácido inorgánico oxigenado, exento  
de halógeno, a la emulsión de agua en aceite de un polímero  
de acrilamida finamente dividido, se prefiere realizar la  
adición del secuestrador a la temperatura ambiente o por de-  
bajo de la misma. Esto es debido parcialmente al calor de  
25 neutralización formado entre el exceso de amina presente den-  
tro de la emulsión de agua en aceite y el ácido inorgánico.  
Otra razón para añadirlo a bajas temperaturas es que la  
emulsión de agua en aceite parece menos fácilmente perturba-  
da a estas temperaturas y, por lo tanto, permanece estable.  
30 El intervalo de temperatura preferido para la adición del

1 ácido inorgánico oxigenado exento de halógeno es entre 0 y  
30°C. El intervalo de temperatura más preferido es entre 10  
y 20°C.

5 Los polímeros de acrilamida catiónicamente modificados,  
estables, que constituyen el objeto de esta invención, tie-  
nen utilidad como auxiliares de desaguado en el tratamiento  
de las aguas residuales, como auxiliares de retención en el  
papel y como rompedores de emulsiones.

EJEMPLO 1

10 Receta para una emulsión de acril-  
amida

ISOPAR M	27,60 g
Monoestearato de sorbitano	1,65 g
Agua	40,20 g
15 Acrilamida	36,51 g
Hidróxido sódico	2,29 g
2,2'-azo-bis(isobutironitrilo)	0,07 g

20 El monoestearato de sorbitano se disuelve en el ISO-  
PAR M y la solución resultante se vierte en un reactor de  
vidrio de dos litros, provisto de agitador, termómetro y  
purga de nitrógeno. La solución de monómero se prepara disol-  
viendo la acrilamida en agua. El pH de la solución de monó-  
mero se ajusta a 8,5 con hidróxido sódico. Se añade la solu-  
ción de monómero a la fase orgánica con rápida agitación. El  
25 reactor se purga durante 30 minutos, después de los cuales  
se añade a la mezcla el 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) di-  
suelto en acetona. La emulsión se calienta a 60°C con agita-  
ción. La reacción transcurre durante 2,5 horas, al cabo de  
las cuales ha llegado a ser completa. El producto resultante  
30 es una emulsión estable.

1

EJEMPLO 2

Receta de una emulsión de acrilamida-ácido acrílico

5

ISOPAR M	28,10 g
Monoestearato de sorbitano	1,85 g
Agua	40,00 g
Acrilamida	33,90 g
Acido acrílico	2,40 g
Hidróxido sódico	2,30 g
2,2'-azo-bis(isobutironitrilo)	0,07 g

10

Como en el Ejemplo 1, el monoestearato de sorbitano se disuelve en el ISOPAR M y la solución resultante se vierte en un reactor de vidrio de dos litros, provisto de agitador, termómetro y purga de nitrógeno. La solución de monómeros se prepara disolviendo la acrilamida y el ácido acrílico en agua. El pH de la solución de monómeros se ajusta a 8,5 con hidróxido sódico. La solución de monómero se agrega a la fase orgánica con rápida agitación. El reactor se purga durante 30 minutos, después de los cuales se añade a la mezcla el 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) disuelto en acetona.

15

20

La emulsión se calienta a 60°C con agitación. La reacción transcurre durante 2,5 horas, al cabo de las cuales es completa. El producto resultante es una emulsión estable.

20

EJEMPLO 3

Receta de la emulsión de acrilamida-ácido metacrílico

25

ISOPAR M	27,60 g
Monoestearato de sorbitano	1,65 g
Agua	40,20 g
Acrilamida	34,51 g
Acido metacrílico	2,31 g
Hidróxido sódico	2,29 g
2,2'-azo-bis(isobutironitrilo)	0,07 g

30

1 El monoestearato de sorbitano se disuelve en el  
ISOPAR M y la solución resultante se vierte en un reactor  
de vidrio de dos litros, provisto de agitador, termómetro  
y purga de nitrógeno. La solución de monómeros se prepara  
5 disolviendo la acrilamida y el ácido metacrílico en agua.  
El pH de la solución de monómeros se ajusta a 8,5 con hidró-  
xido sódico. Se agrega la solución de monómeros a la fase  
orgánica con rápida agitación. El reactor se purga durante  
30 minutos, después de los cuales se añade a la mezcla el  
10 2,2'-azo-bis(isobutironitrilo) disuelto en acetona. La emul-  
sión se calienta a 60°C con agitación. La reacción transcu-  
rre durante 2,5 horas, al cabo de las cuales es completa.  
El producto resultante es una emulsión estable.

15 La invención es ilustrada además mediante los siguien-  
tes ejemplos:

EJEMPLO 4

A un matraz de 500 ml se añaden 79,0 g de una solu-  
ción acuosa al 38 % de formaldehido seguida de 90,0 g de una  
solución acuosa al 60 % de dimetilamina. La mezcla se agita  
20 y se mantiene a temperaturas inferiores a 104°F (40°C) du-  
rante 10 minutos.

EJEMPLO 5

A 210,7 g de la emulsión del Ejemplo 1 se añaden  
64,0 g de ISOPAR M y 7,7 g de monooleato de sorbitano, con  
25 agitación, para producir una emulsión estable de agua en  
aceite. Se añaden después a esta emulsión, agitando a la tem-  
peratura ambiente, 169,0 g del aducto acuoso de formaldehido-  
dimetilamina preparado en el Ejemplo 4. El pH del sistema es  
alcalino debido al exceso de amina presente en la solución  
30 de aducto de formaldehido. Después la mezcla se calienta a

1 113°F (45°C) durante 1 hora, con agitación, para producir una emulsión de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónicamente modificado, finamente dividido.

EJEMPLO 6

5 Por 100 g de la emulsión agitada de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónicamente modificado y finamente dividido del Ejemplo 5 se hacen burbujear a 10°C  
22,0 g de dióxido de azufre gaseoso, durante un periodo de 15 minutos a un pH de 2. La emulsión resultante de agua en  
10 aceite de polímero de acrilamida catiónicamente modificado y finamente dividido es estable durante varios meses a la temperatura ambiente.

EJEMPLO 7

15 Se repiten los procedimientos de los Ejemplos 5 y 6, utilizando la emulsión de látex del Ejemplo 2 en lugar de la del Ejemplo 1. La emulsión resultante es estable durante varios meses a la temperatura ambiente.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1. Un método para aumentar la estabilidad de una emulsión de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónicamente modificado y finamente dividido, siendo preparado dicho polímero esencialmente mediante las siguientes etapas:  
25

A. Preparación de una solución acuosa de formaldehído y una amina secundaria de 2 a 8 átomos de carbono, estando comprendida la relación molar de formaldehído a amina secundaria de 2 a 8 átomos de carbono entre 10:1 y 1:10;  
30

1 B. Adición del aducto de formaldehído preparado en la Etapa A a dicha emulsión de agua en aceite de un polímero de acrilamida finamente dividido, en cantidad suficiente para dar una relación molar de aducto de formaldehído a  
5 polímero de acrilamida comprendida entre 10:0,1 y 0,1:10 y

C. Mezclar el aducto de formaldehído y dicha emulsión de agua en aceite de polímero de acrilamida finamente dividido durante un periodo de tiempo suficiente para producir una emulsión estable de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónicamente modificado y finamente dividido;

15 y después dicho método comprende la adición a dicha emulsión de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónicamente modificado y finamente dividido de un ácido inorgánico oxigenado exento de halógeno o sus sales metálicas alcalinas, para ajustar el pH de dicha emulsión de agua en aceite entre 1 y 7, durante un periodo de tiempo suficiente para producir una emulsión de agua en aceite de un polímero de acrilamida catiónicamente modificado con mayor estabilidad.  
20

2. Un método según la reivindicación 1, donde - dicho ácido inorgánico oxigenado exento de halógeno o sus sales está seleccionado entre ácido sulfuroso,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{KHSO}_3$ ,  
25  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  o  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

3. Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, - donde el ácido inorgánico oxigenado exento de halógeno se agrega en una proporción de 75-85 % en peso, calculado sobre el polímero de acrilamida catiónicamente modificado y  
30 finamente dividido contenido en la emulsión de agua en aceite.

1

4.- Un método según las reivindicaciones 1, 2 o 3, donde el ácido oxigenado exento de halógeno o sus sales metálicas alcalinas se agrega a la emulsión de agua en aceite a una temperatura comprendida entre 0 y 30°C.

5

5.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN METODO PARA AUMENTAR LA ESTABILIDAD DE UNA EMULSION DE AGUA EN ACEITE DE UN POLIMERO DE ACRILAMIDA.

10

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de diecinueve páginas mecanografiadas.

Madrid, 11 de julio de 1.975

BERNARDO UNGRIA

P.P.

15

20

25

30