

443529

16 DIC. 1975

P.- 61.928

Phalanges
Case nº 1

RECEIVED	1076
----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de HERCULES INCORPORATED

entidad norteamericana

establecida en 910 Market Street, Wilmington, Delaware
19899, Estados Unidos de América.

por: " UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLIMEROS DE ALTO
PESO MOLECULAR, SUSTANCIALMENTE LINEALES, SOLU-
BLES EN AGUA "

6.12.75

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros de alto peso molecular, sustancialmente lineales y solubles en agua. Más particularmente, este invento se refiere a un procedimiento mejorado para obtener polímeros de monómeros etilénicamente insaturados, de alto peso molecular, sustancialmente lineales y solubles en agua, con rendimientos sustancialmente de 100 %, mediante un procedimiento que utiliza polimerización inducida por irradiación y polimerización iniciada químicamente.

La técnica anterior revela un cierto número de métodos para preparar polímeros solubles en agua de monómeros etilénicamente insaturados. Por ejemplo, monómeros etilénicamente insaturados han sido polimerizados en solución, en emulsión, y en suspensión, empleando iniciadores químicos de radicales libres para iniciar la polimerización. La polimerización en solución mediante un catalizador químico no es práctica ya que la polimerización no se puede llevar a cabo con elevados grados de conversión y elevados pesos moleculares en concentraciones prácticas de monómero en solución. En polimerización en suspensión o en emulsión, el catalizador químico es añadido a una mezcla de disolvente orgánico, agua, monómero, agentes de suspensión o emulsificación, y, opcionalmente, un precipitante polímero. Me-

diante estas técnicas, es posible obtener elevados grados de conversión de monómero en polímero en productos de elevado peso molecular. No obstante, el polímero debe ser separado de cantidades en exceso de disolvente y de aditivos con el fin de obtener el producto en forma útil. Además, las polimerizaciones catalizadas por medios químicos requieren un cuidadoso control de la temperatura de polimerización para evitar disminuciones del peso molecular o reticulación e insolubilización prematuras del polímero. Con el fin de lograr niveles prácticos de conversión, de peso molecular y de solubilidad en agua, la velocidad de dichas polimerizaciones debe ser controlada generalmente para requerir períodos de reacción de varias horas, usualmente de desde varias horas hasta de varios días.

En los últimos años, se ha enfocado la atención sobre la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados bajo la influencia de radiación ionizante de alta energía, por ejemplo radiación gamma. Se han desarrollado numerosos procedimientos para la preparación de polímeros de monómeros etilénicamente insaturados, de peso molecular ultraelevado, sustancialmente lineales y solubles en agua. No obstante, una desventaja de estos procedimientos de polimerización

inducidos por radiación ha consistido que con las más elevadas concentraciones de monómero y con la menor intensidad de radiación requerida para producir los polímeros de alto peso molecular, el procedimiento de
5 polimerización debe ser terminado antes de que todo el monómero haya sido convertido en polímero con el fin de evitar cantidades indeseables de ramificación y de reticulación de las cadenas de polímero que dan como resultado la formación de polímeros insolubles
10 en agua. Esta ramificación y esta reticulación del polímero para formar productos insolubles en agua se producen ya que el número de radicales libres formados, directa o indirectamente por irradiación de las moléculas de polímero, aumenta según la concentración de
15 polímero en la solución irradiada, y, por lo tanto, es mayor la probabilidad de que dos de estos radicales polímeros se encuentren en íntima proximidad uno con otro para reaccionar y formar enlaces entre las moléculas de polímero, y debido a que la velocidad
20 de polimerización disminuye cuando aumenta la conversión de monómero en polímero, y por lo tanto aumenta la dosis de radiación requerida por unidad de conversión porcentual. En la mayor parte de los casos, la dosis de radiación requerida para convertir las últimas
25 pocas unidades de porcentaje de monómero en políme-

ro es una porción significativa de la dosis de radiación total. Dicha gran dosis de radiación suministrada al sistema de polimerización en un momento en que la concentración de polímero es alta reticulará el polímero y dará como resultado la formación de productos insolubles en agua. Por lo tanto, si se utiliza únicamente radiación para la síntesis de polímeros solubles en agua de peso molecular muy elevado a partir de soluciones acuosas concentradas, la reacción de polimerización debe ser detenida poco antes de la conversión completa si han de evitarse reticulación e insolubilización del polímero.

Es también sabido en la técnica anterior irradiar una solución acuosa de monómero y de iniciador químico de radicales libres, de manera que se produzcan simultáneamente la polimerización inducida por radiación y la polimerización inducida por un iniciador químico. Por las razones arriba indicadas, la continuación de estas reacciones hasta que se obtenga una completa conversión de monómero en polímero, dará como resultado productos insolubles en agua, reticulados, altamente ramificados, o productos de bajo peso molecular. Véanse, en relación con la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados utilizando una combinación de radiación y de iniciadores químicos de re-

dicales libres, las descripciones en las patentes de los Estados Unidos 2.891.025; 3.036.086; 3.114.419; y 3.001.922.

5 De acuerdo con el presente invento se ha encontrado que se obtienen polímeros solubles en agua, sustancialmente lineales, de peso molecular muy elevado, con niveles de conversión de monómero en polímeros sustancialmente de 100%, mediante un procedimiento que comprende irradiar una solución monómera acuosa que contiene una pequeña cantidad de un iniciador químico de radicales libres, en que la polimerización inducida por radiación es terminada antes de que la totalidad del monómero sea convertida en polímero, y se continúa la polimerización hasta completamiento exclusivamente por los radicales libres generados por la descomposición térmica del iniciador químico de radicales libres presente en el sistema. Tal como se especifica más completamente en lo que sigue, el iniciador químico de radicales libres y las condiciones de la polimerización inducida por radiación se escogen de manera que en el momento en que sea detenida la irradiación la temperatura del sistema será tal que el iniciador se disociará con la velocidad apropiada para mantener la polimerización y llevarla a cabo hasta un completamiento casi teórico dentro de un tiempo razonable.

10

15

20

25

El calor liberado por la reacción de polimerización inducida por radiación lleva la temperatura del sistema al nivel requerido para generar radicales libres a partir del iniciador químico. Controlando la concentración de monómero de la solución y las condiciones de radiación, puede comenzarse desde cualquier temperatura práctica y alcanzar la temperatura a la que el iniciador químico genera radicales libres con la velocidad deseada.

El iniciador químico de radicales libres empleado en el procedimiento del presente invento puede ser cualquiera de los iniciadores conocidos en la técnica, con tal que el margen de temperaturas efectivas del iniciador, es decir el margen de temperaturas a las que el iniciador tiene una constante de velocidad de disociación apropiada, pueda ser alcanzado en un momento no lejano antes de la terminación de la polimerización inducida por radiación. Si el margen de temperaturas efectivas del iniciador químico se alcanza en un momento demasiado lejano antes de que se detenga la irradiación, han de añadirse grandes cantidades de iniciador desde el comienzo de la reacción, de manera que cuando sea terminada la irradiación quedará suficiente iniciador en el sistema para llevar hasta completamiento la polimerización. Grandes cantidades de iniciadores quími-

cos en solución pueden contribuir con un número importante de radicales libres durante la irradiación y por lo tanto pueden dar como resultado polímeros de peso molecular menor que el de los obtenidos con una menor cantidad de iniciador químico. La terminación de la radiación antes del completamiento de la polimerización es muy importante para obtener con elevados rendimientos polímeros de alto peso molecular, solubles en agua y sustancialmente lineales. Cuando la concentración de polímero en el sistema irradiado se hace elevada, se producen ramificación y reticulación del polímero debidas al gran número de radicales libres producidos por la radiación sobre el polímero. Correspondientemente, al seleccionar un iniciador apropiado de radicales libres se escoge uno que no se vuelve efectivo con una velocidad apreciable hasta cerca del final de la irradiación.

Los iniciadores químicos de radicales libres, empleados en el procedimiento de este invento, no son sustancialmente efectivos a temperaturas por debajo de aproximadamente 50°C y tienen una constante de velocidad de disociación de al menos 1×10^{-4} segundos recíprocos a 100°C. Ejemplos ilustrativos de iniciadores químicos de radicales libres que cumplen estos dos criterios incluyen compuestos azoicos tales como azo-bis-iso-

butironitrilos (AZBN), por ejemplo 2,2'-azo-bis-(2-metil-propionitrilo); 4,4'-azo-bis (4-ácido cianovalérico); 2,2'-azo-bis-(2,4-dimetil-valeronitrilo); y 2,2'-azo-bis-(2-ciclopropil-propionitrilo); 2,2'-azo-bis-(2-ciclobutil-propionitrilo); 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo); 1,1'-azo-bis(1-cicloheptanonitrilo); 2,2'-azo-bis(metil-heptilonitrilo); 2,2'-azo-bis(2-ciclohexil-propionitrilo); azo-bis-isobutiramidina 2 HCl; fenil-azo-trifenilmetano; 4-hidroxifenil-azo-trifenilmetano; compuestos peroxídicos, tales como peróxido de benzoílo, peroxi-pivalato de butilo terciario; y peróxido de acetilo; peróxido de propionilo; peróxido de 2-isopropionilo; peróxido de butirilo; peróxido de 2-metoxibenzoílo; peróxido de 4-benciliden-butirilo; peróxido de metilo y ftaloílo; peroxidicarbonato de dietilo; butil-terciario-peroxalato de etilo; (butil terciario-peroxi)-oxalato de bencilo; N-(3-tolilperoxi)-carbamato de butilo terciario; y compuestos de persales tales como persulfato de potasio. La cantidad de iniciador químico de radicales libres utilizado es desde 5 a 5.000 ppm. y prèferiblemente de 15 a 300 ppm. Iniciadores químicos de radicales libres, solubles en agua, pueden ser*añadidos directamente a la solución acuosa de monómeros o disueltos en una cantidad pequeña de agua y luego añadidos a la solución acuosa de monómeros. Iniciadores que son sustancial-

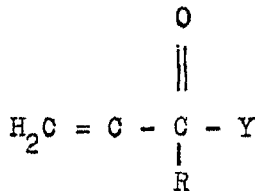
mente insolubles en agua pueden ser disueltos en una pequeña cantidad de un disolvente orgánico y luego dispersados en la solución acuosa de monómeros.

5 Tal como se ha descrito arriba, el procedimiento de este invento se lleva a cabo de manera tal que la temperatura, a la que el iniciador químico de radicales libres se descompone con el tiempo de semivida deseado, se alcanza aproximadamente en el momento en que
10 está terminando la irradiación, de manera que se produce la menor superposición posible de polimerización inducida por radiación y de polimerización inducida por iniciadores químicos. El momento exacto en el que se termina la polimerización inducida por radiación depende algo de las condiciones de reacción empleadas pero, en
15 general, puede decirse que la polimerización inducida por radiación está terminada antes de la formación de polímero insoluble en agua. En general, cuanto mayor sea el peso molecular del polímero que está formándose tanto mayor cuidado ha de tenerse para evitar reticulación e insolubilización del polímero. Como una guía orientativa la reacción de polimerización inducida por radiación es terminada retirando la muestra desde el manantial de rayos gamma antes de que la conversión de monómero en polímero haya llegado a más de 95% y preferiblemente cuando no sea mayor de 90%. La mínima conver-

si3n porcentual de mon3mero en pol3mero con radiaci3n es la conversi3n porcentual que llevar3 la temperatura del sistema a la temperatura requerida para disociar el iniciador con una velocidad suficiente para mantener y
5 completar sustancialmente la reacci3n de polimerizaci3n. La radiaci3n ha sido terminada con conversiones de mon3-
mero en pol3meros tan bajas como de 30%. En la mayor parte de los casos, la reacci3n de polimerizaci3n inducida por radiaci3n es continuada hasta que la conversi3n
10 de mon3mero en pol3mero sea al menos de 50% en peso.

La polimerizaci3n inducida por radiaci3n se efectúa, de acuerdo con este invento, sometiendo una soluci3n acuosa de al menos un mon3mero etil3nicamente insaturado a radiaci3n ionizante de alta energ3a. La
15 radiaci3n empleada puede ser de naturaleza de part3culas o electromagn3tica, e incluye electrones acelerados, protones, neutrones, etc, as3 como tambi3n rayos X y rayos gamma.

Los pol3meros del invento pueden ser preparados a partir de mon3meros solubles en agua que se acomodan a la f3rmula
20



25

6.12.75

5 también polímeros obtenidos polimerizando mezclas de monó-
meros acomodados a la fórmula precedente así como tam-
bién mezclas solubles en agua de dichos monómeros con
otros monómeros etilénicamente insaturados, por ejemplo,
10 1-vinilimidazol y sus sales cuaternarias, 1-vinil-2-me-
tilimidazol y sus sales cuaternarias, acrilonitrilo,
ácido vinil-sulfónico y sus sales de metales alcalinos,
y similares, con tal que la mezcla de monómeros contenga
menos de 5% en peso de 1-vinilimidazol, una sal de
15 1-vinilimidazol, con un ácido, tal como ácido sulfúrico
o clorhídrico, o una sal cuaternaria de 1-vinilimida-
zol.

Por selección de combinaciones de monómeros,
pueden obtenerse polímeros que son no iónicos, catióni-
cos, aniónicos o anfotéricos, según se desee. A título
15 ilustrativo, la acrilamida da lugar a un polímero esen-
cialmente no iónico, las sales cuaternarias de acrilato
de dimetilaminoetilo o metacrilato de dimetilaminoetilo
dan lugar a polímeros catiónicos, los copolímeros de
20 acrilamida con ácido acrílico o con sales de amina acrí-
licas o metacrílicas cuaternizadas son aniónicos o cati-
ónicos, respectivamente, mientras que los terpolímeros de
acrilamida con ácido acrílico así como con compuestos
cuaternarios son anfotéricos. El acrilonitrilo es, por
25 sí mismo, relativamente insoluble en agua; pero mezclas

del mismo con los monómeros solubles en agua arriba
caracterizados que contienen hasta 25% de acrilonitrilo
son solubles y pueden ser empleadas. Cuando mezclas de
monómeros son polimerizadas de acuerdo con el invento,
5 dichas mezclas contienen al menos 15% en peso de uno
o más monómeros, de acuerdo con la fórmula antedicha.

La irradiación del monómero se lleva a cabo
en una solución acuosa que contiene aproximadamente 10%
hasta aproximadamente 60%, y preferiblemente desde apro-
ximadamente 15% hasta aproximadamente 45% en peso de mo-
nómero disuelto. Con las menores concentraciones de mo-
nómero, el producto es generalmente una solución de po-
límico vertible; en concentraciones superiores a apro-
ximadamente 15% en peso, el producto es generalmente
15 un gel no vertible. La utilización de concentraciones
de monómero por debajo de aproximadamente 10% tiende
a ser antieconómica y la utilización de concentraciones
de monómero muy por encima de aproximadamente 60% tien-
de a dar como resultado la formación de productos inso-
lubles en agua. Desde luego, los límites particulares
de concentración de monómero varían algo con los monóme-
ros particulares utilizados y con las condiciones de
radiación utilizadas; pero, en general, son satisfacto-
rios valores dentro de los márgenes especificados. Se ha
20 encontrado que con tal que se mantengan constantes todos
25

las otras variables, la viscosidad intrínseca del producto polímero aumenta según aumenta la concentración de monómero.

5 La intensidad de radiación tiene un efecto
sobre el peso molecular del producto polímero obtenido
y consiguientemente sobre la viscosidad intrínseca de
sus soluciones. En general, los productos de peso molecu-
lar más elevado se obtienen con las intensidades de ra-
10 diación más bajas. Es decir, en condiciones por lo demás
idénticas, la viscosidad intrínseca del polímero tiende
a aumentar según disminuye la intensidad de la radiación
utilizada. Por otro lado, el grado de conversión, que
se puede obtener antes de que tenga lugar un grado inde-
bido de insolubilización, es mayor con intensidades de
15 radiación más elevadas. A la vista de estas considera-
ciones, usualmente es deseable emplear intensidades de
radiación de al menos 1.000 rads, y preferiblemente de
al menos 5.000 rads, por hora. Si bien se pueden obte-
ner polímeros solubles en agua, de alto peso molecular,
20 deseables, con intensidades de radiación tan altas co-
mo de un megarad por hora, para obtener los polímeros
de peso molecular significativamente más elevado de
este invento son deseables valores por debajo de apro-
ximadamente 200.000 rads por hora; y para producir polí-
25 meros que tienen pesos moleculares en el margen más ele-

vado se prefiere emplear valores por debajo de aproximadamente 100.000 rads por hora.

5 La dosis de radiación puede influir sobre la solubilidad en agua del polímero, ya que se ha encontrado que una dosis de radiación demasiado alta puede hacer insoluble en agua al polímero resultante. Se ha encontrado también que en condiciones por lo demás idénticas, la viscosidad intrínseca del polímero tiende a aumentar según aumenta la dosis total. Correspondientemente, la dosis de radiación total a la que es sometido el sistema de polimerización debe ser escogida con cuidado. La dosis de radiación particular utilizada dependerá algo de la intensidad de radiación utilizada, de la concentración de monómero, de los monómeros particulares empleados, y de la viscosidad intrínseca deseada del polímero a producir. La dosis mínima deberá ser la adecuada para polimerizar suficiente monómero de manera que el calor de la reacción lleve la temperatura de la mezcla hasta la temperatura a la que el iniciador químico se descompone con la velocidad requerida para continuar y completar la polimerización después de que se haya terminado la irradiación. Si bien puede utilizarse una dosis menor, se prefiere generalmente utilizar una dosis de al menos 1.000 rads. El límite superior de dosis de radiación es el que produce una cantidad sus-

10

15

20

25

tencial de productos insolubles en agua. En general, se pueden emplear satisfactoriamente dosis de radiación tan altas como 150.000 rads. No obstante, para la mayor parte de las finalidades prácticas, se pueden emplear dosificaciones hasta de aproximadamente 40.000 rads y preferiblemente hasta de aproximadamente 15.000 rads.

Las variables intensidad de radiación, dosis de radiación total y concentración de monómero, arriba descritas, son variables dependientes entre sí. Si bien pueden prepararse polímeros útiles con todas las concentraciones de monómero, intensidades de radiación y dosificaciones de radiación dentro de los márgenes anteriormente dados, todas las combinaciones de concentración, dosis e intensidad dentro de estos márgenes no pueden ser utilizadas para preparar los polímeros de alto peso molecular, solubles en agua. A la vista de esta interdependencia entre intensidad, dosis y concentración de monómero, puede ser necesario realizar un grado limitado de experimentación con el fin de preparar un polímero que tenga la solubilidad en agua y la viscosidad intrínseca deseadas. No obstante, esta experimentación puede ser mantenida en un mínimo a la vista de la memoria descriptiva en los ejemplos numerados que se dan seguidamente, que muestran la preparación de una variedad de polímeros con diferentes viscosidades intrínsecas y a la

vista de la presente descripción acerca del efecto de la intensidad, de la dosis y de la concentración de monómero sobre la solubilidad en agua y la viscosidad intrínseca del polímero. Por ejemplo, un polímero que
5 tenga una viscosidad intrínseca de aproximadamente 20 decilitros por gramo en solución 2 normal de cloruro de sodio a 25,5°C, puede ser preparado utilizando las condiciones de reacción empleadas en el Ejemplo 1 para la preparación de un polímero que tiene una viscosidad
10 intrínseca de 21,5, excepto que la intensidad es aumentada y/o la concentración de monómero es menor.

La reacción de polimerización inducida por radiación se puede llevar a cabo por un margen bastante amplio de valores de pH . No obstante, es preferible
15 evitar la utilización de valores de pH muy bajos, ya que tiende a tener lugar alguna producción de productos insolubles, indeseables, si el pH es disminuído indebidamente, particularmente con productos a base de acrilamida. Por otro lado, valores de pH muy altos pueden
20 dar como resultado una cierta hidrólisis y modificación del monómero que está siendo hecho reaccionar, ocurriendo esto particularmente con acrilamida. Si bien el margen particular dependerá en cierto grado de la composición particular de monómeros que esté siendo tratada, se
25 puede decir en general que son satisfactorios valores

de pH de aproximadamente 3 a 13. Un margen de pH preferido para la preparación de polímeros aniónicos es de aproximadamente 8 a aproximadamente 11. Un margen de pH preferido para la preparación de polímeros catiónicos es de aproximadamente 3 a aproximadamente 8.

5

Cuando la reacción de polimerización inducida por radiación ha continuado hasta el punto en que la temperatura del sistema está en un valor suficiente para provocar disociación del iniciador químico de radicales libres, y de este modo iniciar y mantener una polimerización de radicales libres inducida por medios químicos, la reacción de polimerización inducida por radiación es terminada retirando el sistema de la influencia de la radiación de alta intensidad. Debido al hecho de que las reacciones de polimerización son exotérmicas y que se ha alcanzado suficiente temperatura para inducir polimerización iniciada por medios químicos, esta última polimerización continuará hasta que sustancialmente todo el monómero haya sido convertido en polímero.

10

15

20

El producto del procedimiento de este invento es una solución acuosa del polímero soluble en agua, que puede estar en la forma de un líquido vertible, o de un gel cauchoide no vertible, dependiendo de la concentración de polímero y de la viscosidad intrínseca del

25

6.12.75

polímero. La viscosidad en masa de la solución de polímero tiende a aumentar según aumentan la concentración de polímero y la viscosidad intrínseca del polímero.

5 Las soluciones de polímero producidas, de acuerdo con este invento, pueden ser mezcladas con agua y utilizadas directamente, o la solución de polímero puede ser concentrada por medios convencionales o puede ser recuperada en forma de partículas, por ejemplo en forma de polvo. Por ejemplo, un gel no vertible puede ser
10 finalmente subdividido y el agua eliminada mediante técnicas convencionales de secado, o el agua puede ser extraída del gel subdividido con un líquido orgánico volátil miscible con agua, que no tenga afinidad para el copolímero, por ejemplo metanol.

15 Los polímeros preparados por el procedimiento de este invento son polímeros de alto peso molecular, solubles en agua, sustancialmente lineales. Una clase preferida de dichos polímeros puede ser caracterizada por tener una constante de Huggins no mayor de aproximadamente 0,8, y generalmente desde 0 hasta aproximadamente 0,5, y una viscosidad intrínseca de al menos aproximadamente 5 decilitros por gramo, y generalmente de
20 aproximadamente 10 a aproximadamente 30 decilitros por gramo. Para los fines de esta solicitud, las viscosidades intrínsecas de polímeros no iónicos y de polímeros
25

que tienen un contenido aniónico inferior a 85% son medidas en solución normal de cloruro de sodio a 25,5°C, y las viscosidades intrínsecas de polímeros que tienen un contenido aniónico de desde 85% a 100% son medidas en solución normal de hidróxido de sodio a 25,5°C. Cuando la viscosidad intrínseca del polímero es medida en agua sin la presencia de sal o de hidróxido de sodio, los valores obtenidos son más altos, particularmente en el caso de polímeros iónicos y de polímeros que tienen una viscosidad intrínseca superior a 10. La constante de Huggins de un polímero es una medida del grado de ramificación del polímero. Para dos polímeros que tienen pesos moleculares similares pero diferentes constantes de Huggins, la menor constante de Huggins indica un polímero más lineal. Dicho brevemente, la constante de Huggings de un polímero, y por lo tanto el grado de ramificación, se pueden medir mediante una determinación de la representación gráfica de la viscosidad específica en función de la concentración. La pendiente de esta curva dividido por el cuadrado de la viscosidad intrínseca producen la constante de Huggins. Una definición más detallada de la constante de Huggins y del método para determinar la constante de Huggins de un polímero se encuentra en "Textbook of Polymer Chemistry", Billmeyer, Interscience Publishers, Nueva York, 1957, páginas

125-139.

5 El invento será comprendido mejor a partir de una consideración de los ejemplos siguientes, que se presentan con fines ilustrativos y no han de ser considerados como definitorios ni limitativos del alcance de este invento. Todas las partes y los porcentajes son en peso a menos que se especifique otra cosa. Las viscosidades intrínsecas a que se hace referencia son medidas en solución 2 normal de cloruro de sodio a 25,5°C,
10 a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

8,408 kilogramos de agua desionizada son añadidos a un recipiente de polietileno de 45 litros.
15 556,5 gramos de gránulos de hidróxido de sodio son disueltos en el agua y la solución de hidróxido de sodio resultante es enfriada a la temperatura ambiente. Se añaden 1002 gramos de ácido acrílico glacial y la solución de acrilato de sodio resultante es enfriada a aproximadamente 30°C.
20 2,418 gramos de acrilamida son disueltos en solución de acrilato de sodio y el pH de la solución final es ajustado a 9,5 con solución concentrada de hidróxido de sodio. 5,625 kilogramos de esta solución son añadidos a un recipiente de reacción cilíndrico,
25 de 125 milímetros de diámetro y 0,6 metros de longitud, y se añaden y dispersan bien, con agitación, 0,566 gramos

de 2,2'-azo-bis-(2-metil-propionitrilo), 100 ppm basado en el peso de la solución. La solución es luego barrida con nitrógeno dentro del recipiente de reacción durante 20 minutos y la solución es irradiada con rayos gamma procedentes de un manantial de cobalto 60 durante 16 minutos con una intensidad de radiación de 20.000 rads por hora. La temperatura de la solución es de aproximadamente 70-80°C. El producto de reacción es retirado del manantial de radiación y la polimerización inducida por la presencia del 2,2'-azo-bis-(2-metil-propionitrilo) es dejada continuar. El producto de reacción es dejado reposar hasta que se haya enfriado a la temperatura ambiente. La conversión de monómero en polímero es de 98,5%. Una porción del gel es extraída, y una cantidad pesada de los cordones de gel es añadida a un vaso de laboratorio que contiene metanol. Los cordones de polímero son dejados reposar en el metanol durante la noche. Luego los cordones son triturados en un molino Wiley utilizando un tamiz de malla 20. El producto triturado es suspendido en metanol, filtrado mediante filtración en vacío, lavado tres veces sobre un filtro con metanol de nueva aportación, y secado parcialmente sobre el filtro. Luego el producto semiseco es secado posteriormente en un horno de vacío durante 24 horas a 36°C. El polvo polímero secado es soluble en agua

destilada y tiene una viscosidad intrínseca de 21,5 decilitros por gramo.

Ejemplo 2.

5. 0,84 gramos de 2,2'-azo-bis(2-metil-propionitrilo) son dispersados en 5,625 kg de una solución acuosa que contiene 30% en peso de una mezcla de 65% de acrilamida y 35% de acrilato de sodio. La solución es preparada e irradiada de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que la muestra es irradiada con una intensidad de 20.000 rads por hora durante 10 minutos. La temperatura de la solución es de aproximadamente 75°C. Después de irradiación, la muestra es dejada enfriarse dentro del recipiente de reacción. La conversión final de monómero en polímero es de 97,8%. El polímero es soluble en agua y tiene una viscosidad intrínseca de 22,4 decilitros por gramo.

Ejemplo 3.

20 Una solución que contiene 25,692 kilogramos de agua desionizada, 206 gramos de hidróxido de sodio, 368 gramos de ácido acrílico y 9,07 kilogramos de acrilamida es preparada de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1 y el pH de la solución es ajustado a 9,5.

25 6,75 kilogramos de esta solución son dispuestos en un

recipiente de reacción cilíndrico. 1,02 gramos de 2,2'-
-azo-bis(2-metil-propionitrilo) son disueltos en 15 gra-
mos de metanol y la solución es vertida lentamente en
la solución de 6,75 kilogramos de monómero, con agita-
5 ción. La adición del iniciador químico en forma de una
solución en metanol da como resultado su dispersión com-
pleta y homogénea en la solución de monómero. Luego la
muestra es barrida con nitrógeno e irradiada con rayos
gamma a partir de un manantial de cobalto 60 durante 8
10 minutos con una intensidad de 20.000 rads por hora.
Después, el producto es dejado enfriarse a la tempera-
tura ambiente. El producto de polimerización es un gel
cauchoide no vertible y la conversión de monómero en
polímero es de 99,8%. Tanto el gel cauchoide como el
15 polvo de polímero recuperado desde el gel son solubles
en agua destilada. El polímero tiene una viscosidad in-
trínseca de 21,2 decilitros por gramo.

Ejemplo 4.

20 1,02 gramos de 2,2'-azo-bis-(2-metil-propioni-
trilo) son disueltos en 15 gramos de metanol y añadidos
a 6,75 kilogramos de una solución acuosa de monómero que
tiene un pH de 9,4 y contiene 27 % en peso de una mez-
cla de 80% de acrilamida y 20% de acrilato de sodio.
25 Luego la solución es sometida a radiación gamma con una

intensidad de 20.000 rads por hora durante 8,0 minutos. La temperatura de la solución del polímero parcialmente polimerizado es de aproximadamente 70-80°C. Luego el producto es retirado de la presencia de los rayos gamma, y se deja continuar la polimerización hasta que 99,2% de los monómeros se hayan convertido en polímero. El gel caudoide de polímero no vertible resultante y el polvo polímero recuperado desde él son solubles en agua. La viscosidad intrínseca del polímero es de 22,8 decilitros por gramo.

Ejemplo 5.

3.800 ml de agua desionizada, 1.000 ml de una solución acuosa al 40% de sal cuaternaria con sulfato de dimetilo de acrilato de dimetilaminoetilo, y 1,212 gramos de acrilamida son añadidos a un recipiente de 22,5 litros en el orden específico. El pH de la solución es 3. 0,95 gramos de 2,2'-azo-bis(2-metil-propionitrilo) son disueltos en 15 gramos de metanol y la solución en metanol es vertida lentamente en la solución de monómero con agitación. Luego la solución de monómero es irradiada durante 12 minutos con rayos gamma a partir de un manantial de cobalto 60 con una intensidad de 20.000 rads por hora. La solución tiene una temperatura de aproximadamente 80°C. Luego se hace cesar la polimerización in-

ducida por radiación. La polimerización catalizada por
medios químicos continúa hasta que 99,5% de los monó-
meros hayan sido convertidos en polímero. El polímero
resultante es soluble en agua y tiene una viscosidad
5 intrínseca de 17,0 decilitros por gramo.

Ejemplo 6

35,478 kilogramos de agua desionizada son
añadidos a un recipiente de polietileno de 90 litros.
10 1,152 kilogramos de gránulos de hidróxido de sodio son
disueltos en el agua y la solución de hidróxido de so-
dio resultante es enfriada a la temperatura ambiente.
Se añaden 2,066 kilogramos de ácido acrílico glacial
y la solución resultante es enfriada a 34°C. Luego se
15 disuelven en esta solución 6,3 kilogramos de acrilami-
da. La temperatura de la solución es ajustada a 24°C,
y el pH de esta solución es ajustado a 9,5 con hidró-
xido de sodio concentrado. 1,021 gramos de 2,2'-azo-bis-
(2-metil-propionitrilo) son disueltos en 15 gramos de
20 metanol y añadidos a 6,75 kilogramos de la solución de
monómero. Luego la solución es dispuesta en un recipien-
te de reacción y berrida con nitrógeno durante 25 minu-
tos. Después, la solución es irradiada durante 10 minutos
con rayos gamma a partir de un manantial de cobalto 60
25 con una intensidad de radiación de 110.000 rads por hora.

Seguidamente la solución irradiada es retirada del manen-
tial gamma y tiene aproximadamente 89,3% del monómero
convertido en polímero. La temperatura de la solución
es de 70°C a 80°C. Después, se deja reposar el produc-
to en el recipiente de reacción hasta que el polímero
inducido químicamente se enfríe a la temperatura am-
biente. La conversión de monómero en polímero en este
momento es de aproximadamente 98,6% en peso, basado en
el peso de monómero total originalmente presente en la
solución. Una porción del gel es extruída y una cantidad
pesada de los cordones de gel es endurecida en un exce-
so de metanol. Los cordones endurecidos son triturados
en un molino Wiley utilizando un tamiz de malla 20. El
producto triturado es suspendido en metanol, filtrado
con succión, y secado en vacío durante 24 horas a 36°C.
El polímero resultante tiené una viscosidad intrínseca
de 10,8 decilitros por gramo y es soluble en agua desti-
lada.

Ejemplo 7.

Se repite el Ejemplo 6, excepto que el 4,4'-
-azo-bis(ácido 4-ciano-valérico) sustituye al iniciador
químico de radicales libres 2,2'-azo-bis(2-metil-propio-
nitrilo). La conversión de monómero en polímero al final
de la reacción de polimerización inducida por radiación

es de aproximadamente 89,3% y la conversión de monóme-
ro en polímero del producto final es de aproximadamen-
te 98,8%. El polímero resultante es soluble en agua y
tiene una viscosidad intrínseca de 11,0 decilitros por
5 gramo.

Ejemplo 8.

Se repite el Ejemplo 6 excepto que el 2,2'-azo-
-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo) sustituye al iniciador
10 químico de radicales libres 2,2'-azo-bis(2-metil-propio-
nitrilo). El polímero resultante es soluble en agua y
tiene una viscosidad intrínseca de 12,2 decilitros por
gramo.

Ejemplo 9.

15 25,184 kilogramos de agua desionizada son
añadidos a un recipiente de polietileno de 90 litros.
1,04 kilogramos de gránulos de hidróxido de sodio son
disueltos en el agua y la solución de hidróxido de so-
20 dio resultante es enfriada a la temperatura ambiente.
Se añaden 1,856 kilogramos de ácido acrílico y la so-
lución resultante es enfriada a 34°C. 5,666 gramos de
acrilamida son disueltos en esta solución y se ajustan
la temperatura a 24°C y el pH a 9,5. 1,021 gramos de
25 2,2'-azo-bis(2-metil-propionitrilo) son disueltos en

15 gramos de metanol y la solución resultante es añadida a una muestra de 6,75 kilogramos de la solución de monómero. La solución es dispuesta luego en un recipiente de reacción y barrida con nitrógeno durante 25 minutos utilizando un caudal de 5 litros por minuto. Después, la solución es irradiada durante 9 minutos con rayos gamma procedentes de un manantial de cobalto 60 con una intensidad de 110.000 rads por hora. El producto resultante es un gel cauchoide no vertible y tiene una conversión de monómero en polímero de 89,1 %. La temperatura del gel es de 70°C a 80°C. Luego, el gel cauchoide es retirado de la influencia de rayos gamma y se deja continuar la polimerización inducida químicamente permitiendo que el gel repose hasta que sea enfriado a la temperatura ambiente. La conversión de monómero en polímero en este momento es de 99,5%. El polímero es soluble en agua y tiene una viscosidad intrínseca de 15,6 decilitros por gramo.

Ejemplo 10.

20

Se repite el Ejemplo 9, excepto que el 4,4'-azo-bis(ácido 4-cianovalérico) sustituye al 2,2'-azo-bis(2-metil-propionitrilo). La conversión final de monómero en polímero es de 100% y el polímero tiene una viscosidad intrínseca de 16 decilitros por gramo.

25

Ejemplo 11.

Se repite el Ejemplo 9 excepto que el 2,2'-azo-
-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo) sustituye al 2,2'-azo-
5 -bis(2-metil-propionitrilo). El producto final tiene
una conversión de monómero en polímero de 100% y el
polímero tiene una viscosidad intrínseca de 14,5 decili-
tros por gramo.

Ejemplo 12.

10 Se repite el Ejemplo 9 excepto que el peróxi-
do de benzoilo sustituye al 2,2'-azo-bis-(2-metil-pro-
pionitrilo). El producto final tiene una conversión de
monómero en polímero de 93,8% y el polímero tiene una
15 viscosidad intrínseca de 15,6 decilitros por gramo.

Ejemplo 13.

Una solución que contiene 28,096 kilogramos
de agua desionizada 1,546 kilogramos de hidróxido de
20 sodio, 2,798 kilogramos de ácido acrílico, y 8,506
kilogramos de acrilamida, es preparada de acuerdo con
el procedimiento del Ejemplo 6. 1,021 gramos de 2,2'-azo-
bis-(2-metil-propionitrilo) son añadidos a una porción
de 6,75 kilogramos de la solución de monómeros. La so-
25 lución resultante es dispuesta luego en un recipiente

de reacción y barrida con nitrógeno. La solución de monómeros es irradiada luego durante 8 minutos con rayos gamma a partir de un manantial de cobalto 60 con una intensidad de 20.000 rads por hora. El producto de reacción es luego retirado de la influencia de radiación gamma. El producto está caliente, dado que la polimerización inducida por radiación es una reacción exotérmica. La conversión de monómero en polímero es de aproximadamente 54,4% en peso. Las muestras calientes son dejadas reaccionar durante 1 hora después de irradiación, en cuyo momento el producto es enfriado a la temperatura ambiente y se recupera polímero en forma de polvo desde el producto en forma de gel. La conversión de monómero en polímero en este momento es de 100% y el polímero tiene una viscosidad intrínseca de 21,5 decilitros por gramo.

Ejemplo 14.

Se repite del Ejemplo 13 excepto que el 4,4'-azo-bis(ácido 4-cianoaléxico) sustituye al 2,2'-azo-bis(2-metil-propionitrilo). La conversión final de monómero en polímero en el producto es de 100 % y el polímero tiene una viscosidad intrínseca de 22,0 decilitros por gramo.

Ejemplo 15.-

Se repite el Ejemplo 13 excepto que el 2,2'-
azo-bis(2,4-dimetil-valeronitrilo) sustituye al 2,2'-azo-
5 -bis(2-metil-propionitrilo). La conversión final de mo-
nómero en polímero es de 99,7 % y el polímero tiene
una viscosidad intrínseca de 21,5 decilitros por gra-
mo.

Ejemplo 16.

10 Se repite el Ejemplo 13 excepto que el pero-
xipivalato de butilo terciario sustituye al 2,2'-azo-
-bis(2-metil-propionitrilo). El producto final tiene
una conversión de monómero en polímero de 98,8 % y el
15 polímero tiene una viscosidad intrínseca de 21,5 deci-
litros por gramo.

Ejemplo 17.

Una solución que contiene 20,714 kilogramos
20 de agua desionizada, 0,758 kilogramos de hidróxido de
sodio, 1,364 kilogramos de ácido acrílico glacial, y
4,19 kilogramos de acrilamida es preparada de acuerdo
con el procedimiento del Ejemplo 6. 0,340 g de 2,2'-
azo-bis(2-metil-propionitrilo) son añadidos a una mues-
25 tra de 6,750 kilogramos de la solución de monómeros.

La solución de monómeros es dispuesta en un recipiente de reacción y barrida con nitrógeno. Luego la solución de monómeros es irradiada durante 26 minutos con rayos gamma a partir de un manantial de cobalto 60 con una intensidad de 20.000 rads por hora. La solución resultante de polímero caliente (a 80° C) es retirada de la influencia de la radiación gamma y se encuentra que tiene una conversión de monómero en polímero de 91,6 %. La polimerización inducida por el iniciador químico es dejada continuar hasta que el producto esté enfriado a la temperatura ambiente. El producto enfriado tiene una conversión de monómero en polímero de 93,2% y el polímero tiene una viscosidad intrínseca de 23,7 decilitros por gramo.

15

Ejemplo 18.

Se repite el Ejemplo 17, excepto que el 4,4'-azo-bis(ácido 4-cianoaléxico) sustituye al 2,2'-azo-bis(2-metilpropionitrilo). El producto final tiene una conversión de monómero en polímero de 100% y el producto tiene una viscosidad intrínseca de 22,3 decilitros por gramo.

20

Ejemplo 19.

25

Se repite el Ejemplo 17 excepto que el pero-

xi-pivalato de butilo terciario es utilizado como el iniciador químico de radicales libres. El producto final está completamente exento de monómero y el polímero formado tiene una viscosidad intrínseca de 21,8 decilitros por gramo.

Ejemplo 20.

Una solución que contiene 29,798 kilogramos de agua desionizada, 1,292 kilogramos de hidróxido de sodio, 2,32 kilogramos de ácido acrílico y 7,086 kilogramos de acrilamida es disuelta en agua y el pH es ajustado a 9,5 de acuerdo con el procedimiento indicado en el Ejemplo 6. 13,5 kg de la solución de monómeros son tratados con una cantidad suficiente de 2,2'-azo-bis(2-metil-propionitrilo) para proporcionar 150 ppm del iniciador basado en el peso total de la muestra. Luego la solución de monómeros es dispuesta en un recipiente de reacción, barrida con nitrógeno, e irradiada durante 10 minutos con rayos gamma con una intensidad de 20.000 rads por hora. La conversión de monómero en polímero es de aproximadamente 61,9 %. La temperatura de la solución es de aproximadamente 75° C. Después, se deja reposar el producto hasta que éste se haya enfriado a la temperatura ambiente. El producto final tiene una conversión de monómero en polímero de aproxi-

madamente 95,5 % y el polímero producido tiene una viscosidad intrínseca de 23,2 decilitros por gramo.

Ejemplo 21.

5 Se repite el Ejemplo 20, excepto que se utiliza 4,4'-azo-bis(ácido 4-cianovalérico) en calidad de iniciador químico de radicales libres. El producto final tiene una conversión de monómero en polímero de 95,1 % y el polímero final tiene una viscosidad intrínseca de 24,3 decilitros por gramo.

10

Ejemplo 22.

 A un recipiente de polietileno de 22,5 litros provisto de un serpentín de enfriamiento y un agitador, se añaden 3.470 gramos de agua y 1.500 gramos de ácido acrílico glaciel. A la solución de ácido acrílico se añaden lentamente con agitación y enfriamiento continuos 830 gramos de gránulos de NaOH. El pH de la solución resultante de acrilato de sodio es ajustado a 10,0 y la solución es enfriada a la temperatura ambiente (23 - 25° C). Subsiguientemente se añaden a la solución 1,74 gramos de 4,4'-azo-bis(ácido 4-cianovalérico). Luego la solución es barrida durante 20 minutos con N₂ previamente purificado y es irradiada durante 24 minutos con 9.000 rads por hora. La irradiación de la

15

20

25

solución es hecha cesar, se deja continuar la polimerización inducida químicamente y el polímero es dejado enfriarse a la temperatura ambiente.

5 Los polímeros de alto peso molecular, solubles en agua, preparados por el procedimiento de este invento pueden ser empleados en cualquier procedimiento en que se utilicen actualmente polímeros de alto peso molecular. Los polímeros producidos por el procedimiento del invento son apropiados particularmente para la utilización como agentes floculantes, en calidad de agentes de control de la viscosidad en soluciones acuosas, y como agentes de control de movilidad en aguas de inundación para la recuperación de petróleo crudo desde depósitos subterráneos.

15 Si bien el procedimiento de este invento ha sido descrito con referencia a condiciones de reacción y a reaccionantes específicos, resultará evidente que también otros reaccionantes y otras condiciones de procedimiento diferentes y equivalentes pueden sustituir a los descritos específicamente, todo ello dentro del espíritu y alcance de este invento.

REIVINDICACIONES

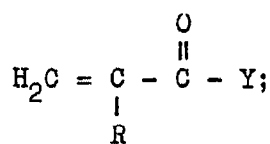
5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

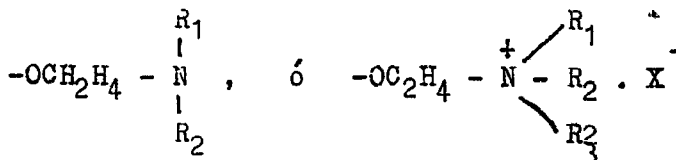
1ª.- Un procedimiento para preparar polímeros de alto peso molecular, sustancialmente lineales, solubles en agua, que comprende irradiar una solución acuosa que comprende de aproximadamente 10% a aproximadamente 60% en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado, soluble en agua de acuerdo con la fórmula

15



20

en que R es hidrógeno, metilo, o etilo, e Y es $-\text{NH}_2$, $-\text{OM}$,



25

6.12.75

en que M es un catión, R₁, R₂ y R₃ son grupos alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, y X es un anión; y de aproximadamente 5 a aproximadamente 5.000 ppm de un iniciador químico de radicales libres para la polimerización de compuestos etilénicamente insaturados, teniendo dicho iniciador una constante de velocidad de disociación por encima de aproximadamente 1×10^{-4} segundos recíprocos a 100°C, no catalizando sustancialmente la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados a temperaturas por debajo de aproximadamente 50°C, y catalizando sustancialmente la polimerización de monómeros etilénicamente insaturados a temperaturas por debajo de aproximadamente 100°C; con radiación ionizante de alta energía a una intensidad de aproximadamente 1.000 rads hasta aproximadamente 1.000.000 rads por hora y una dosis de desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 150.000 rads, para formar una masa de reacción en que desde aproximadamente 30% a aproximadamente 95% en peso del monómero etilénicamente insaturado soluble en agua inicialmente presente en soluciones acuosas haya sido convertido en polímero soluble en agua y en que se produce polimerización inducida químicamente; terminar la radiación ionizante de alta energía de la masa de reacción antes de formación de polímero insoluble en agua en la masa de reacción, y dejar que continúe la polimerización in-

ducida químicamente de la masa de reacción.

5 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que la intensidad de radiación es desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 200.000 rads por hora y la dosis de radiación es desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 40.000 rads.

10 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que la intensidad de radiación es desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 100.000 rads por hora y la dosis de radiación es desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 15.000 rads.

4ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que M es metal alcalino, H, o NH_4 .

15 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que la solución acuosa contiene al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilamida y metacrilamida y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en sales de metal alcalino y de amonio de ácido acrílico y sales de metal alcalino y de amonio de ácido metacrílico.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en que el monómero etilénicamente insaturado es una mezcla de acrilamida y acrilato de sodio.

25 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que el iniciador químico de radicales libres es

2,2'-azo-bis(2-metil-propionitrilo).

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que el iniciador químico de radicales libres es 4,4'-azo-bis(ácido 4-cianovalérico).

5 9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en que la concentración de monómero es de aproximadamente 15% a aproximadamente 45% en peso.

10 10ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en que la intensidad de radiación es desde 5.000 hasta 100.000 rads por hora.

11ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en que la dosis de radiación es desde 1.000 a 40.000 rads.

15 12ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, en que la irradiación es terminada antes de que 90% del monómero haya sido convertido en polímero.

20 13ª.- Un procedimiento según la reivindicación 12ª, en que la concentración de monómero es de 15% a 45%, la intensidad de radiación es desde 5.000 a 100.000 rads por hora, y la dosis de radiación total es desde 1.000 a 15.000 rads.

25 14ª.- Un procedimiento según la reivindicación 13ª, en que el monómero es una mezcla de 40% a 95% de acrilamida y de 5% a 60% de acrilato de sodio y el polímero producido tiene una constante de Huggins no mayor

de 0,8 y una viscosidad intrínseca de al menos 5 decilitros por gramo en cloruro de sodio 2 normal a 25,5°C.

15ª.- Un procedimiento para preparar polímeros de alto peso molecular, sustancialmente lineales, solubles en agua.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 DIC. 1975

P. A.

Alberio de Elizabeta
por Poder

