



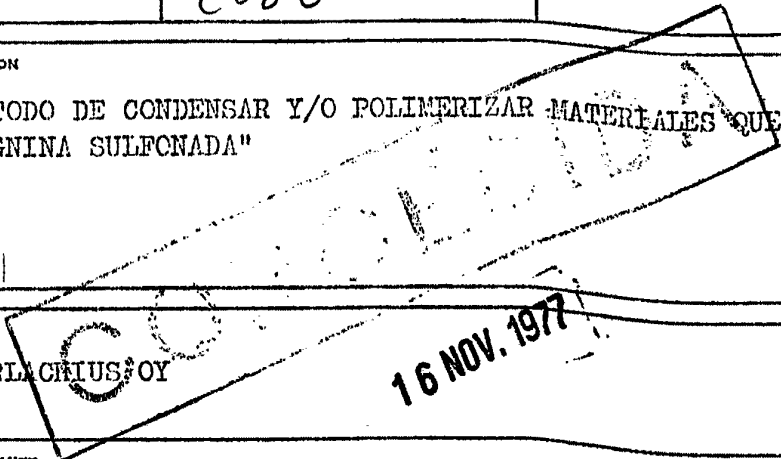
ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO 454.851	(10) A I
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 7-1-1.977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.701
Fin.pat.appln.
752488

(30) PRIORIDADES, (31) NUMERO 75/2488	(32) FECHA 30-1-76	(33) PAIS Finlandia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "UN METODO DE CONDENSAR Y/O POLIMERIZAR MATERIALES QUE CONTIENEN LIGNINA SULFONADA"		
(71) SOLICITANTE (S) G.A. SERLACIUS OY		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 35800 Mänttä, Finlandia.		
(72) INVENTOR (ES) Theodore Ashorn y Pauli Laine		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		



1 El objeto de la invención es un método de conden-
sar y/o polimerizar materiales que contienen lignina sulfo-
nada, por medio del cual la viscosidad, el peso molecular,
y la eficiencia de los materiales, puede aumentarse de mo-
5 do importante.

De acuerdo con el invento los polímeros basados
en ligninas sulfonadas se producen en un estado sustancial-
mente seco y a temperaturas relativamente bajas y los pro-
ductos finales así obtenidos exhiben viscosidades notable-
10 mente aumentadas. El nuevo y sorprendente aspecto del in-
vento no consiste tanto en el aumento del peso molecular
sino el aumento simultáneo y pronunciado de la viscosidad.

Una fuente principal de lignina sulfonada son
las lejías residuales de pasta de madera, paja o bagazo.

15 En el procedimiento de formación de pasta al sulfito, el
material lignocelulósico se digiere con una disolución sa-
lina de bisulfito o sulfito, con lo que se forma una diso-
lución que contiene lignina sulfonada, que se denomina co-
múnmente lejía de sulfito agotada. En otros procedimientos
20 de formación de pasta, se obtiene una lejía agotada que no
contiene lignina sulfonada. Las ligninas así obtenidas pue-
den sulfonarse por tratamiento adicional, con el que se ob-
tienen ligninas sulfonadas, aplicables también a la prepa-
ración del material según la invención.

25 Es sabido que los productos que contienen ligni-
na sulfonada obtenidos por los procedimientos antes cita-
dos difieren sustancialmente, en cuanto a su composición
y a la estructura química de sus diversos constituyentes.
Además, muchos de los productos disponibles en el comer-
30 cio se preparan enriqueciendo el material de lignina sul-

1 fonada, o modificando químicamente uno o más de los compo-
nentes de la lejía agotada. Aunque la composición de estas
preparaciones puede variar de modos muy diversos, constitu-
yen aún un material que contiene lignina sulfonada, conoci-
5 dos también como lignosulfonatos. Como grupo de compuestos,
los lignosulfonatos son invariablemente polidispersos, y
se describen de modo particularmente detallado en el libro
"Lignins" editado por K. Serkanen y C. Ludwig, Wiley-Inters-
cience.

10 De los millones de toneladas de lignina sulfona-
da producidas anualmente, sólo una pequeña fracción encuen-
tra normalmente un uso industrial. Además, el empleo, en
su mayor parte, se limita a una lejía de sulfito completa-
mente agotada que tiene viscosidades de varios cientos de
15 cP en forma de disoluciones al 50% a temperatura ambiente,
y que contienen material de lignina sulfonada que en más
de un 60% está comprendido en un intervalo de peso molecu-
lar inferior a 5000.

20 Se están ofreciendo en el mercado productos de
superior peso molecular medio y viscosidades más altas, co-
mo productos especiales a precio superior. Estos compues-
tos están siendo objeto de una atención considerable, por
su mayor utilidad, por ejemplo en materiales tan distintos
como agentes de dispersión para colorantes orgánicos, a-
25 gentes de precipitación para proteínas solubles, o como a-
ditivos o diluyentes para colas.

30 En su mayoría, estos lignosulfonatos de peso mo-
lecular relativamente alto se obtienen por un costoso frac-
cionamiento de lejía de sulfito agotada. Sin embargo, los
sólidos de la lejía de sulfito agotada se han polimerizado

1. también por un método descrito en la patente Canadiense
736.469. En dicha patente se describe la polimerización á-
cida de lignosulfonatos en un medio acuoso, para obtener
5 productos que se consideran útiles para lodos de perfora-
ción de pozos petrolíferos y otras aplicaciones. Por consi-
guiente, se precisa manejar disoluciones altamente corrosi-
vas, que requieren un equipo de fabricación muy especial y
costoso, durante períodos de tiempo prolongados y a tempe-
raturas de hasta 180°C y valores de pH inferiores a 1. Otro
10 inconveniente que limita severamente cualquier técnica de
polimerización en disolución es el hecho de que la reacción
va acompañada de un aumento simultáneo de la viscosidad
del medio. Por razones de posibilidades técnicas de reali-
zación, por lo tanto, la polimerización en disoluciones
15 concentradas, es decir ya muy viscosas, se limita a peque-
ños aumentos de peso molecular, mientras que la polimeri-
zación en estado diluido sería excesivamente costosa y con-
llevaría el riesgo de la hidrólisis simultánea, con forma-
ción de productos que tienen menor peso molecular, o que
20 son más polidispersos, ya que contienen materiales hidro-
lizados además de material condensado.

En la patente de los EE.UU. nº 3.476.740 se des-
cribe un método para calentar lignosulfonatos en estado
seco. Según ella, un material que contiene lignina sulfo-
25 nada se somete a un tratamiento térmico a temperaturas de
entre 200 y 330°C para obtener productos útiles para lodos
de perforación y para aplicaciones de dispersión. Como el
intervalo de temperatura preferido empleado, 230 a 270°C,
es superior a la temperatura de inflamación del material
30 tratado, y la aportación de energía es suficientemente gran


1 de para causar la descomposición homolítica y de otros tipos del mate
rial de lignina sulfonada, se ha encontrado necesario estabilizar pri
mero el ligninsulfonato por oxidación. De modo similar, en la Patente
Alemana Nº 1769903 se describe también un método para calentar lignin
5 sulfonatos a temperaturas superiores a 150°C, lo que conduce a produc
tos útiles que tienen menor viscosidad que el material de partida.

Por el contrario, la presente invención pretende producir
productos de condensación de ligninas sulfonadas sustancialmente solu
bles en el agua, que son comercialmente atractivos, con lo que el mé
10 todo es lo bastante suave para causar un mínimo de reacciones secun
darias.

Las características de la invención se describen en las rei
vindicações anexas.

Como resultado de este método, se eliminan agua y algunas
15 sustancias ácidas volátiles, y se aumenta sustancialmente la viscosi
dad de una disolución acuosa del producto tratado. Los productos fina
les de la reacción se identifican fácilmente por sus viscosidades, y
por lo tanto, la reacción de condensación ácida se controla fácilmen
te.

20 Como la eficacia de los productos de lignina sulfonada pa
ra cualquier aplicación dada parece relacionarse estrechamente con el
peso molecular medio, la reacción de condensación ácida según la in
vención proporciona un medio conveniente para preparar lignosulfona
tos "a medida" para cualquier aplicación industrial específica. Evi
25 dentemente estos productos de viscosidades extremadamente elevadas re
presentan unos nuevos e inesperados medios de espesar soluciones o
suspensiones industriales.

Aunque son posibles variaciones amplias de tiempo, tempe
ratura y pH dentro del objeto de la invención, se considera que el
30 pH es, con mucho, el factor gobernante 

1 para alcanzar el mejor resultado final posible en cuanto a
propiedades del producto, así como en cuanto a la economía
de fabricación. El seleccionar el intervalo de pH por deba-
jo de 7 se basa en la consideración de que se consiguen me-
5 nores temperaturas de reacción y tiempos de calentamiento
más cortos, es decir un mejor control de la reacción, ajus-
tando el pH del material seco hacia abajo antes del calen-
tamiento.

10 Con respecto a la temperatura y al tiempo de re-
acción, se ha averiguado que, cuanto más alta es la tempe-
ratura de reacción, más rápida transcurre la condensación
ácida y más corto es el tiempo de reacción.

15 Es fundamental, si acaso no controla además la
velocidad, para conseguir un aumento rápido y continuo de
la viscosidad, la presencia de pequeñas cantidades de agua,
ya que la condensación no progresa en condiciones de abso-
luta sequedad. En líneas generales, todos los materiales
20 comerciales basados en lignosulfonato contienen de hecho
un tanto por ciento de agua. Además del agua de reacción
formada, esta cantidad es suficiente en general para cau-
sar un aumento importante de viscosidad durante períodos
de tiempo prolongados, si se tiene cuidado de que la re-
acción no transcurra en seco. Por razones de tratamiento,
lo mejor es mantener constante la humedad de los sólidos
25 que experimentan la reacción en valores de entre 1 y 7 por
ciento. Sin embargo, durante la reacción de condensación
los productos existen entonces en estado sustancialmente
seco, es decir en un estado en que sus propiedades físicas
se asemejan a las de un sólido más que a las de un líquido.
30 Esto es lo que sucede usualmente cuando la cantidad de agua

1 presente es menor del 15%.

5 Aunque en general en la invención se prefiere emplear un procedimiento en dos etapas, cuya primera etapa consiste en secar el material que contiene lignina sulfonada en un equipo convencional de secado por pulverización, después de la cual va una segunda etapa de condensación ácida en condiciones específicas usando secadores de correa o bandejas adecuadamente modificados, es posible igualmente efectuar las etapas de secado y calentamiento en un sólo
10 procedimiento continuo, por ejemplo secando el producto por pulverización y calentándolo inmediatamente en un lecho fluidizado, dentro del intervalo de temperatura especificado, o secando y calentando el producto en un horno continuo.

15 Como se ha dicho anteriormente, cualquier material que contiene lignina sulfonada puede usarse como material de partida, tanto si el material es lejía de sulfito agotada que contiene cantidades importantes de hidratos de carbono, como si constituye material purificado o fraccionado, y por lo tanto menos polidisperso, derivado de
20 lignina sulfonada. El material de partida puede contener también calcio, sodio, magnesio o cualesquiera otros cationes, y puede haberse modificado por otros productos o materiales químicos, o haberse mezclado con ellos. A su vez,
25 los productos de reacción polimerizados ácidos pueden recibir el tratamiento químico posterior que se desee.

30 Para ilustrar la presente invención se presentan los ejemplos más detallados siguientes, en los que se describen modos de efectuar la invención, así como el uso de los productos obtenidos.

1 La reacción de condensación ácida se efectuó en
un recipiente de acero de 500 ml. que tenía un pequeño ori-
ficio y que se hacía girar en un baño de aceite controlado
por termostato. La carga de producto era generalmente de
5 150 g, y la temperatura dada indica la temperatura existen-
te dentro de la carga de reacción.

A no ser que se especifique otra cosa, todas las
viscosidades se midieron a 23°C usando un viscosímetro Brook
field a 30 rpm. Las medidas de viscosidad se hicieron en
10 disoluciones acuosas al 40% y 25%, respectivamente, pero
es evidente que también pueden efectuarse en una disolución
al 50%, como es sabido en la técnica, y como regla general
puede decirse que cuanto más concentrada es la disolución
mayor es el cambio de viscosidad. El contenido de agua
15 era en todos los ensayos de alrededor de 4%, tanto antes
como después de la reacción. Los valores de pH dados se re-
fieren a disoluciones al 3% en agua destilada.

Ejemplo 1

20 Efecto del valor de pH y de la temperatura de
reacción en la viscosidad de un material que contiene lig-
nina sulfonada.

25 A una lejía de sulfito agotada un 55% derivada
de lejía agotada de sulfito basada en calcio fermentada
para alcohol, obtenida a partir de la producción de celulo-
sa de calidad de rayón, se le añadió suficiente ácido sul-
fúrico al 50% para dar valores de pH del producto de 3,5
y 4,0. Se separó el sulfato de calcio precipitado, y la
30 disolución se llevó hasta sequedad usando un secador por

1 pulverización de laboratorio de diseño Niro. Los produc-
tos secos tenían contenidos de calcio de 6,5% y 6,7% res-
pectivamente. Los resultados se dan en la Tabla siguiente.

5

Tabla 1

Propiedades de productos preparados según el
Ejemplo 1; condensación ácida 5 h. a diversas temperaturas.

Núm. tra.	Temp. de reacción, °C	pH		Viscosidad, CP		% de materia reductora	
		antes/ de calentar	después	antes/ de calentar	después	antes/ de calentar	después
0	-	3,5	-	28	-	15,3	-
1	120	3,5	3,6	28	32	15,3	12,6
15 2	140	3,5	3,7	28	40	15,3	11,4
3	160	3,5	3,8	28	440	15,3	11,3
4	165	3,5	3,9	28	4500	15,3	11,0
5	170	3,5	3,9	28	>100000	15,3	11,0
6	-	4,0	-	30	-	15,3	-
20 7	120	4,0	4,1	30	32	15,3	13,3
8	140	4,0	4,2	30	36	15,3	10,7
9	160	4,0	4,3	30	130	15,3	10,5
10	165	4,0	4,3	30	500	15,3	10,0
11	170	4,0	4,4	30	1900	15,3	9,0
25 12	185	4,0	4,4	30	>100000	15,3	8,9
13	200	4,0	4,4	30	>200000	15,3	9,0

30

La eficacia de la condensación ácida se ilustra
por medio de los ensayos siguientes con dispersiones de
yeso.

1 El procedimiento de ensayo seguido es el de la
Patente de los EE.UU. nº 3.476.740. 500 mg. de material que
contenia lignina sulfonada se disolvieron en 30 ml. de agua
destilada y se tamizaron sobre la disolución 50 g. de yeso
5 comercial. La suspensión resultante se agitó en un mezcla-
dor Hamilton-Beach durante 10 segundos, y la suspensión se
dejó reposar durante otro minuto y se agitó de nuevo 15 se-
gundos. Después se vertió desde una altura de 10 cm sobre
una placa de vidrio. El área cubierta por las diversas mues-
10 tras se indica en la Tabla 2, y es proporcional a la efi-
ciencia del dispersante empleado para disminuir la viscosi-
dad.

15 Tabla 2

Eficacia de los compuestos preparados según el
Ejemplo 1 en la disminución de viscosidad de suspensiones
de yeso.

20

<u>Muestra</u>	<u>Area de la torta de yeso, mm²</u>
0	11305
1	12660
2	14305
25 3	20100
4	15830
5	2826
6	10100
7	12265
30 8	14100

1

Tabla 2 (Continúa)

<u>Muestra</u>	<u>Area de la torta de yeso, mm²</u>
9	18858
10	16740
11	17430
12	12650
13	9840

5

10

La tabla muestra que los mejores resultados se obtienen con las muestras 3 y 9. Por comparación con la Tabla 1 se ve que el mejor efecto de disminución de viscosidad se alcanza cuando la viscosidad está en el intervalo de alrededor de 100 a 500 cp.

15

Ejemplo 2

20

Efecto del tiempo de reacción en la viscosidad de una lejía de sulfito agotada fermentada para levadura Torula.

25

A la lejía agotada basada en calcio al 55% que tenía un contenido de materia reductora de 7%, se le añadió suficiente ácido sulfúrico al 55% y sulfato de sodio para precipitar todo el calcio en forma de sulfato de calcio, y dar un pH de 3,1. El sulfato de calcio se separó por filtración, y la disolución transparente se llevó hasta sequedad por secado por pulverización. El material seco que contenía 4% de Na se sometió a condensación ácida durante varios tiempos a 140°C, y los resultados se dan en la Tabla 3.

30

Tabla 3

Condensación ácida de lejía de sulfito agotada basada en sodio fermentada para levadura *Torula*, a pH 3,1 y 140°C.

Mues	Tiempo de tra. reacción h. a 140°C	pH		% de materia reductora		Viscosidad de una disolución al 40%, cP	
		antes de calentar	después de calentar	antes de calentar	después de calentar	antes de calentar	después de calentar
0	0	3,1	-	7,0	-	28	-
1	2	3,1	3,2	7,0	6,7	28	32
2	4	3,1	3,3	7,0	6,2	28	57
3	6	3,1	3,4	7,0	5,9	28	130
4	8	3,1	3,5	7,0	5,7	28	800
5	12	3,1	3,7	7,0	5,4	28	1900
6	18	3,1	3,7	7,0	5,3	28	6000

Ensayos con caolín

En este ensayo se muestra la eficacia de lignosulfonatos condensados para disminuir la viscosidad de una suspensión de caolín y para uso como diluyente para colas fenólicas.

0,6 g de material que contiene lignina sulfonada se disuelven en 300 ml. de agua destilada y se añaden 200 g. de caolín. La suspensión se agita durante 2 minutos y el pH se ajusta cuidadosamente a 4,5 con H_2SO_4 0,1 N. La mez-

1 cla se agita durante otros 30 minutos, y el pH, si es necesario, se ajusta de nuevo a 4,5.

Las viscosidades de las diversas suspensiones se indican en la Tabla 4 siguiente. Son inversamente proporcionales a la eficacia de descenso de la viscosidad del dispersante empleado.

Tabla 4

10 Eficacia reductora de la viscosidad de un material condensado ácido preparado según el Ejemplo 2, sobre una suspensión de arcilla de caolín al 40%.

15	Muestra	Viscosidad de la suspensión de caolín al 40%, CP a 30 rpm
	0	200
	1	180
	2	150
20	3	80
	4	20
	5	10
	6	35

25 Ensayos con cola de madera contrachapada

El procedimiento de ensayo seguido era el descrito por Forss y Fuhrmann en la solicitud de Patente finesa 2527/72.

30 160 g de material que contenía lignina sulfonada

1 se disolvieron en 300 g de agua y el pH se ajustó a 7,0. Esta disolución se vertió después en 600 g de una resina
 5 precondensada comercial de fenol-formaldehído al 40%, y después se añadieron 10 g. de paraformaldehído. Se deja reaccionar la cola durante 1 h. con agitación, y después se aplica a chapas de madera de abedul de 1,5 mm en una
 10 cantidad de 150 g/m². Las muestras se transformaron en contrachapado de 3 capas empleando un tiempo de prensado de 5 minutos a 135°C y presiones de 16 Kp/cm². Los resultados de ensayos comparativos de resistencia en seco y en húmedo se presentan en la Tabla 5 siguiente.

Tabla 5

15 Resistencias comparadas en seco y en húmedo de muestras de contrachapado encoladas con resinas de fenol-formaldehído con diluyente de lignina sulfonada condensada en medio ácido preparada según el Ejemplo 2.

20

<u>Muestra del componen</u> <u>te de cola</u>	<u>Resistencia en</u> <u>seco kp/cm²</u>	<u>Resistencia en hú-</u> <u>medo kp/cm²</u>
0	18,2	11,3
1	19,0	13,2
25 2	22,1	13,8
3	25,0	15,0
4	29,7	18,0
5	31,8	18,9
6	-	-

30

1

Ejemplo 3

5 Efecto del tiempo de reacción en la viscosidad de lignina sulfonada precipitada fraccionadamente con cal, de alto peso molecular y basada en calcio.

10 A 10 kg. de una lejía de sulfito agotada basada en calcio y al 15%, derivada de una cocción de pasta papelera, se les añadió, a 60°C, una cantidad suficiente de suspensión de cal para elevar el pH hasta 11,5. El lignosulfonato de calcio precipitado se recogió y se lavó sobre el filtro con 500 ml de disolución de cal al 3%. La torta del filtro se llevó después a un vaso al que se añadió suficiente ácido sulfúrico al 50% para dar un pH de 3,0. El sulfato de calcio precipitado se eliminó por filtración y la disolución se llevó hasta sequedad secándola por pulverización. La fracción de lignina sulfonada de alto peso molecular así purificada, que tenía un contenido de calcio del 4%, se sometió después a una condensación ácida a pH 3,0 y 140°C durante diversos períodos de tiempo, y los respectivos aumentos de viscosidad y otros datos se exponen en la Tabla 6.

15

20

Tabla 6

25

Efecto del tiempo de reacción a 140°C y pH 3,0 en la viscosidad de una fracción de ligninsulfonato de alto peso molecular basada en calcio, obtenida a partir de lejía de sulfito agotada por precipitación con cal.

30

1	Mues	Tiempo de	pH	% de materias	Viscosidad de			
5	tra.	reacción,	<u>antes/después</u>	reductoras,	una disolución			
	h.	de calentar		<u>antes/después</u>	al 25%, cP			
				de calentar	<u>antes/después</u>			
					de calentar			
0	-	3,0	-	7,5	7,5	17	-	
1	3	3,0	3,1	7,5	7,5	17	20	
2	6	3,0	3,3	7,5	7,5	17	60	
10	3	9	3,0	3,4	7,5	7,5	17	400
	4	12	3,0	3,5	7,5	7,5	17	800

15 Se hicieron ensayos comparativos con lodos de perforación de pozos petrolíferos con cal, y los resultados se representan en la Tabla 7.

Tabla 7

20 Resultados de ensayos comparativos de lodos de cal apisonados en caliente, de material polimerizado en medio ácido preparado según el Ejemplo 3.

25	Muestra	Geles 10 s/10 m.	Punto de deformación	Pérdida de	
			<u>plástica</u>	<u>agua API, ml</u>	
	0	3	5	1	6,2
	1	3	4	0	5,6
	2	2	2	0	5,3
	3	2	2	0	4,4
30	4	3	4	0	4,6

1 El procedimiento de ensayo seguido era el descri-
to para el ensayo de agua dulce en el Ejemplo 4 que sigue,
excepto en que en el lodo se introducen, inmediatamente an-
tes de la adición del material que contiene lignina sulfo-
5 nada, 7,8 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 7,8 ml de disolución de NaOH al
25%.

Ejemplo 4

10 Efecto del tiempo de reacción en la viscosidad
de una sal de hierro de un material que contiene lignina
sulfonada.

A una lejía agotada caliente, basada en calcio y
fermentada para alcohol, que tenía un contenido de materia
15 seca de 53%, se le añadieron 235 g de sulfato ferroso.
7H₂O por kg. El sulfato de calcio formado se separa por fil-
tración. El pH del filtrado se ajusta a 3,0 y 2,0, respec-
tivamente, y el filtrado se seca en un secador por pulve-
rización formando un polvo de fácil fluidez. Los materia-
20 les así obtenidos se condensan en medio ácido a 150°C y
100°C, respectivamente, durante diversos períodos de tiem-
po, y los aumentos de viscosidad se dan en las Tablas 8 y
11.

Tabla 8

25 Efecto del tiempo de reacción en la viscosidad
de un lignosulfato de hierro preparado a 150°C y pH 3,0
preparado de acuerdo con el Ejemplo 4.

30

Mue- tra	Tiempo de reacción, h. a 150°C	pH		% de materia reductora		Viscosidad de una diso- lución al 40%, CP	
		<u>antes/después</u> de calentar		<u>antes/después</u> de calentar		<u>antes/después</u> de calentar	
0	0	3,0	-	10,7	-	30	-
1	2	3,0	3,1	10,7	10,4	30	100
2	3	3,0	3,3	10,7	10,1	30	1000
3	4	3,0	3,6	10,7	9,7	30	1900
4	5	3,0	3,8	10,7	9,3	30	3000
5	6	3,0	3,9	10,7	8,9	30	4500

A continuación se dan los resultados ventajosos obtenidos con lodos de perforación de agua dulce y yeso.

Resultados de ensayos con un lodo de perforación de agua dulce

Se prepararon 500 ml de una disolución de bentonita de sodio al 9,5% (índice de deformación plástica 77) en agua destilada. Se mantuvo durante 16 h. a 90°C. Una vez enfriados a temperatura ambiente, se añaden 8,7 g de material que contiene lignina sulfonada, así como 3 ml de una disolución de NaOH al 25%, mezclando al mismo tiempo en un mezclador Hamilton-Beach. Después, el lodo se coloca en una cámara de calentamiento y se hace girar en ella durante 16 horas a 90°C. Después, el lodo se enfría a temperatura ambiente y se agita durante 5 minutos antes del ensayo.

1

Tabla 9

5 Resultados de ensayos comparativos de un lodo de perforación de agua dulce que contiene lignosulfonato de hierro polimerizado en medio ácido preparado según el Ejemplo 4.

Muestra	Geles 10 s/10 m		Punto de deformación plástica	Pérdida de agua API, ml
10	0	2 3	3	7,8
	1	2 3	3	6,6
	2	2 3	4	6,0
	3	2 3	5	5,8
15	4	2 3	6	5,4
	5	2 3	6	5,1

Resultados de ensayos con un lodo que contiene yeso

20

El lodo se preparó del mismo modo que el lodo de agua dulce, excepto en que se añadieron 7,8 g. de $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ a la mezcla de producto de lignina y NaOH .

Tabla 10

25

Resultados de ensayos comparativos de lodo de yeso apisonado en caliente que contiene lignosulfonato de hierro polimerizado en medio ácido, preparado según el Ejemplo 4.

30

1	Muestra	Geles 10 s/10 m.	Punto de deforma- ción plástica	Pérdida de agua API, ml	
	0	14	26	19	16,6
5	1	10	20	10	13,6
	2	1	3	1	5,4
	3	1	3	1	5,6
	4	2	3	3	4,6
	5	2	3	3	4,6

10

Los procedimientos de ensayo corresponden en general a los métodos publicados por el American Petroleum Institute. Las medidas de viscosidad, los geles y los puntos de deformación plástica se han determinado con un viscosímetro Fann-V, y las pérdidas de agua usando 400 ml de lodo y una presión de $7 \text{ kgN}_2/\text{cm}^2$ durante 30 minutos.

15

Tabla 11

20 Efecto del tiempo de reacción en la viscosidad de un lignosulfonato de hierro preparado según el Ejemplo 4 a 100°C y un pH de 2.

25	Mues- tra	Tiempo de reacción, min a 100°C	pH <u>antes/después</u> de calentar		Viscosidad de una disolu- ción al 40%, cP <u>antes / después</u> de calentar	
	1	30	2,0	2,0	30	100
30	2	60	2,0	2,0	30	500

1	Tiempo de reacción, min a 100°C	pH		Viscosidad de una disolu- ción al 40%, cP	
		antes/ de calentar	después de calentar	antes / de calentar	después de calentar
5	3	90	2,0	2,0	30 5000
	4	120	2,0	2,0	30 41000
	5	200	2,0	2,0	30 más de 200000
	6	300	2,0	2,0	30 más de 2000000

10

- REIVINDICACIONES -

15 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:

20 1ª.- Un método de condensar y/o polimerizar materiales que contienen lignina sulfonada para formar productos sustancialmente solubles en agua, caracterizado por someter el sulfonato de lignina, o un material que lo contiene, sustancialmente en estado seco y a un pH inferior a 7, medido en una disolución acuosa al 3%, a un tratamiento térmico en un intervalo de temperatura de 80 a 225°C, para formar productos cuya viscosidad es al menos un 25% superior a la viscosidad del material de partida, medida en una disolución al 50% a temperatura ambiente.

25

30

2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el contenido de agua del material que se ha de condensar es menor de 15%, y preferiblemente es

1 de 1 a 7%.

3ª.- Un método según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el valor del pH es al menos de 1, y preferiblemente de 2 a 4.

5 4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la temperatura es de 120 a 150°C.

10 5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la condensación y/o polimerización se efectúa hasta el grado adecuado para la aplicación específica pretendida.

6ª.- Un método de condensar y/o polimerizar materiales que contienen lignina sulfonada.

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

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

20 Madrid, 03.FEB.1977

P. A.

25 Alberto de Elzaburu
For Poder,

30