

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES

11

21

22

NUMERO
463.547
FECHA DE PRESENTACION

10 A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
735.577	26 de octubre de 1.976	EE.UU. de A.
792.746	2 de mayo de 1.977	EE.UU. de A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO DE MODIFICACION QUIMICA DE UNA POLIACRILAMIDA PARA DOTARLA DE NATURALEZA CATIONICA.

71 SOLICITANTE (S)
AMERICAN CYANAMID COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Berdan Avenue, Township of Wayne, Estado de New Jersey, EE.UU. de A.

72 INVENTOR (ES)
Anthony Thomas Coscia., Michael Niell Desmond O'Connor

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

Esta invención se relaciona con un procedimiento mejorado para preparar un polímero de dimetilaminometilacrilamida custernizado de bajo peso molecular, de utilidad como agente clarificante de aguas brutas.

5 Los recientes desarrollos en el campo de los polímeros solubles en agua han conducido a materiales que son eficaces en el tratamiento de agua para separar materias indeseables suspendidas en la misma. La separación de partículas suspendidas de suspensiones acuosas de la misma se denomina generalmente "floculación". Dicho término general puede incluir una
10 amplia gama de sistemas acuosos que oscilan desde una cantidad menor de sólidos inorgánicos en suspensión acuosa, tal como agua bruta, hasta concentraciones elevadas de residuos orgánicos en suspensión acuosa, tales como lodos residuales. Debido
15 a esta naturaleza ampliamente diversa de los varios sistemas sólidos-agua, los agentes proporcionados para tal utilidad son normalmente proporcionados en una forma que ofrezca un rendimiento versátil, es decir, que resulten adecuados para utilizarse con una amplia variedad de sistemas de sólidos-agua.

20 Para ciertos sistemas de sólidos-agua, tales como aguas brutas, estos agentes poliméricos se utilizan para clarificar el agua por separación de los sólidos inorgánicos suspendidos en la misma. Para otros sistemas de sólidos-agua, tales como lodos residuales, los agentes poliméricos se
25 utilizan principalmente para desaguar el lodo de modo que los sólidos puedan ser fácilmente distribuidos sin estar asociados a los mismos cantidades prohibitivas de agua. Estas aplicaciones distintas de los agentes poliméricos dan lugar a necesidades

diferentes en cuanto a la naturaleza de los agentes empleados.

Una de las enseñanzas derivadas de ciertos flocculantes de la técnica anterior es que, en general, la mayor eficacia surge del mayor peso molecular del agente polimérico utilizado, veáse, por ejemplo, patente USA nº 3.738.945. Otra enseñanza derivada de otro tipo de flocculantes de la técnica anterior, es que existe un cierto valor de alto peso molecular en donde se presenta la máxima eficacia, por encima de cuyo valor la eficacia permanece prácticamente sin alterar, veáse por ejemplo la patente USA nº 3.897.333. En consecuencia, para encontrar un flocculante eficaz para los diversos sistemas de sólidos-agua contemplados por dicha solicitud, se deben solicitar agentes poliméricos de una gama de alto peso molecular.

Normalmente, los agentes poliméricos que se utilizan en aplicaciones de flocculación tienen pesos moleculares superiores a 200.000 aproximadamente, normalmente del orden de 500.000 a varios millones aproximadamente y en sistema de sólidos-agua difíciles, tales como lodos residuales, la gama es frecuentemente mayor, en función de la naturaleza química del agente polimérico. La mayor parte de los productos disponibles en el comercio para utilizarse en dichas aplicaciones, están en la gama de altos pesos moleculares al objeto de proporcionar una utilidad versátil en la amplia variedad de aplicaciones para las cuales son de utilidad. Aunque los productos comerciales poseen cierto grado de versatilidad en cuanto a utilización, los mismos no proporcionan necesariamente el rendimiento óptimo en cualquier aplicación dada.

Ciertos flocculantes poliméricos se pueden preparar directamente a partir de reactantes adecuados, tales como los productos de reacción de epiclorhidrina y dimetilamina o los

5. productos de polimerización de radicales libres de monómeros tales como cloruro de dialildimetilamonio. Otros floculantes poliméricos se pueden preparar obteniendo un polímero a partir de un monómero reactivo que no contiene ciertas funcionalidades deseadas y modificando a continuación el polímero preformado para proporcionar las funcionalidades deseadas. En este procedimiento, la funcionalidad del polímero preformado se puede variar en ciertos aspectos pero el grado de polimerización, al afectar al peso molecular del polímero modificado, se determina por el polímero preformado.

10. La acrilamida es un monómero altamente reactivo que se utiliza ampliamente para proporcionar polímeros preformados que pueden modificarse químicamente de forma fácil para proporcionar otras funcionalidades o funcionalidades adicionales para usos finales específicos.

15. De este modo, los polímeros de acrilamida pueden hidrolizarse de forma controlada para proporcionar funciones ácido acrílico sobre la estructura polimérica y proporcionar un polímero aniónico. Por otra parte, se puede hacer reaccionar formaldehído y dimetilamina con los grupos amida del polímero, para proporcionar en el mismo una funcionalidad dimetilaminometilo sustituyente y proporcionar un polímero catiónico. Debido a la elevada reactividad del monómero acrilamida, la poliacrilamida preformada para la ulterior modificación química es normalmente

20. de un peso molecular del orden de 200.000 a 5.000.000, puesto que tal es el grado de polimerización normalmente obtenido. Para obtener poliacrilamidas de pesos moleculares fuera de esta gama, se necesitan procedimientos de preparación especiales. Para las poliacrilamidas de mayores pesos moleculares, por

25. ejemplo, se requiere un monómero altamente purificado. Aunque

30.

puede disponerse de procedimientos para la obtención de poliacrilamidas de peso molecular inferior, la utilización de tales técnicas no se considera normalmente con respecto a las aplicaciones de floculación, debido a la preferencia hacia polímeros de peso molecular elevado.

5.

La viscosidad intrínseca de un polímero se obtiene midiendo la viscosidad de diversas concentraciones del polímero en un disolvente específico y extrapolando a un valor de concentración 0, que es el valor designado como "viscosidad intrínseca". La viscosidad es la resistencia de las formas líquidas del polímero a fluir y es una propiedad característica que mide los efectos combinados de adhesión y cohesión. A partir de la viscosidad intrínseca se puede calcular el peso molecular de un polímero mediante la utilización de ecuaciones adecuadas. Como es evidente, la relación viscosidad intrínseca-peso molecular de uno de los tipos de polímero diferirá de la relación de otro tipo de polímero. En consecuencia, la viscosidad intrínseca de una poliacrilamida de un grado específico de polimerización diferirá de la viscosidad intrínseca de una poliacrilamida químicamente modificada del mismo grado de polimerización. Sin embargo, permanece el hecho de que a medida que aumenta el peso molecular o grado de polimerización de un polímero, lo hace también la viscosidad intrínseca del mismo en cualquier serie particular.

10.

15.

20.

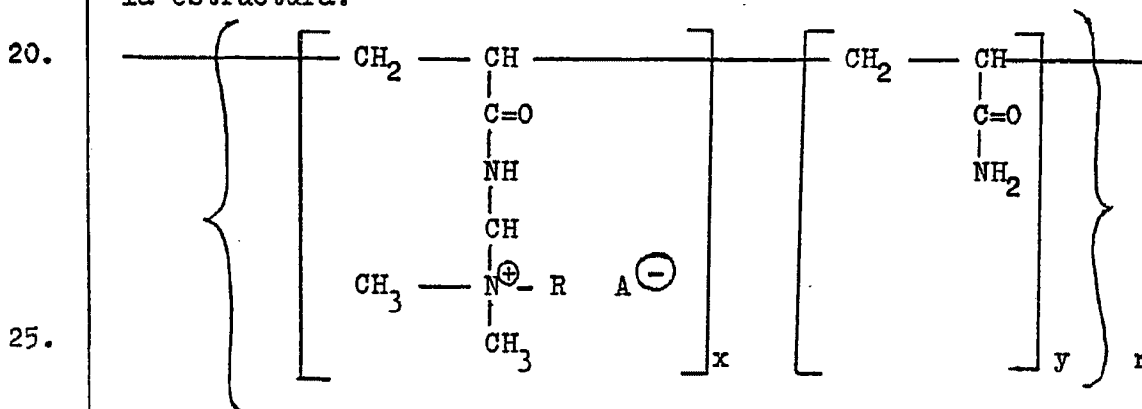
25.

Con anterioridad se ha descrito ya una dimetilaminometil poliacrilamida cuaternizada para el tratamiento de lodos residuales, véase patente USA nº 3.897.333. El polímero útil descrito es uno que tiene una viscosidad intrínseca de al menos 0,5 decilitros por gramo y los ejemplos empleados para ilustrar la invención utilizan polímeros que tienen viscosidades

30.

intrínsecas de 1 y 2,5 decilitros por gramo. Para que una dimetilaminometil poliacrilamida cuaternizada que contiene al menos 50 moles por ciento de dichos grupos cuaternizados tenga una viscosidad intrínseca de al menos 0,5 decilitros por gramo, la poliacrilamida preformada debe tener un peso molecular de 130.000 aproximadamente como mínimo y para adaptarse a las especies ejemplificadas debe tener un pesomolecular de 350.000 a 1.500.000 aproximadamente. En esta gama de grados de polimerización, los polímeros de la referencia se dice que exhiben un rendimiento equivalente en el desaguado de lodos residuales, independientemente del grado de polimerización real en dicha gama. En ausencia de cualquier enseñanza adicional de dicha referencia, podría llegar a creerse que la misma gama de viscosidades intrínsecas sería la gama más eficaz para otras aplicaciones de floculación.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una poliacrilamida químicamente modificada para obtener un polímero que consiste esencialmente en unidades recurrentes en la estructura:



30. en la que A⁽⁻⁾ es un anión, R es un grupo alquilo de 1-3 átomos de carbono o hidroxialquilo de 2 a 3 átomos de carbono, x es una fracción molar de hasta 50% aproximadamente, y es una fracción molar de hasta 50% aproximadamente, y representan uni-

dades acrilamida sin modificar y n es un entero del orden de 100 a 1.600 aproximadamente, para proporcionar la poliacrilamida químicamente modificada por una viscosidad intrínseca del orden de 0,1 a 0,45 decilitros por gramos aproximadamente.

5. La presente invención proporciona además un procedimiento para la clarificación de aguas brutas que contienen hasta 10.000 ppm aproximadamente de sólidos inorgánicos suspendidos de un tamaño de partícula de hasta 2 micras aproximadamente, que comprende: mezclar dicha agua bruta con 0,1 a 20 ppm aproximadamente de una poliacrilamida que tiene un contenido de al menos 50 moles por ciento aproximadamente de grupos amida químicamente modificados para contener grupos dimetilaminometilo, estando modificado adicionalmente los grupos dimetilaminometilo por cuaternización con un agente alquilante, teniendo
10. la poliacrilamida químicamente modificada una viscosidad intrínseca del orden de 0,1 a 0,45 decilitros por gramo aproximadamente, medida en cloruro sódico 3 molar a 30°C, para formar floculos suspendibles de una porción de los sólidos presentes; mantener los floculos suspendibles en suspensión en dicha agua hasta que se adsorbe una porción sustancial de los sólidos restantes en la misma; y sedimentar a continuación los floculos resultantes formados.
- 15.
- 20.

- La presente invención proporciona una poliacrilamida químicamente modificada para contener grupos dimetilaminometilo cuaternizados y de bajo peso molecular. Sorprendentemente, dicho tipo de polímero exhibe un rendimiento óptimo en la clarificación de aguas brutas a valores de peso molecular más bajos y el rendimiento es superior al exhibido por otros tipos de polímeros y al exhibido por otros polímero del mismo tipo y de mayor peso molecular. Debido a que los polímeros altamente
- 25.
- 30.

eficaces de la presente invención son de bajo peso molecular, surgen numerosas ventajas, entre las cuales, se incluyen:

5. 1.- Los polímeros de la presente invención desarrollan una eficacia máxima en la clarificación de aguas brutas a un peso molecular bajo, eliminando así las desventajas asociadas con la provisión de polímeros de alto peso molecular.

10. 2.- Debido a que la preparación de los polímeros de bajo peso molecular necesita menos tiempo que la preparación de polímeros de alto peso molecular, se logra una mayor productividad para un reactor de capacidad dada en un tiempo específico.

15. 3.- Debido a que los polímeros de bajo peso molecular proporcionan una baja viscosidad en solución, se pueden conseguir modificaciones químicas en mayores concentraciones de polímero que en el caso de polímeros de alto peso molecular.

4.- Debido a que la modificación química se puede conseguir a una elevada concentración de polímero, dicha modificación química se efectúa de un modo más fácil y completo.

20. 5.- Debido a que el polímero de la presente invención se proporciona en una elevada concentración de polímero, se reducen los costos de transporte por unidad de peso de polímero.

25. 6.- Los polímeros de bajo peso molecular de la presente invención proporcionan pequeños floculos absorbentes que adsorben sólidos suspendidos adicionales del agua bruta y proporcionan una mayor clarificación que la exhibida por polímeros de alto peso molecular que proporcionan floculos no adsorbentes y grandes.

30. 7.- Los polímeros de la presente invención ofrecen ventajas en cuanto a costo-rendimiento en relación con otros

floculantes polimericos a causa de sus ventajas de procesado.

- Al objeto de preparar los polímeros de la presente invención, es necesario en primer lugar preparar una poliacrilamida de bajo peso molecular en solución acuosa. Por el término "poliacrilamida" se quiere dar a entender un polímero que consiste esencialmente en unidades recurrentes de acrilamida. Aunque en general se prefiere proporcionar un homopolímero de acrilamida para lograr resultados óptimos en la utilización, es posible también sustituir partes de las unidades acrilamida con otro monomero en cantidades que no interfieran con las ventajas proporcionadas por el polímero en la clarificación de aguas brutas. Otros monómeros que pueden reemplazar a parte del monómero acrilamida incluyen acrilonitrilo, metacrilato de metilo, estireno, cloruro de dialildimetilamonio, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida y ácido acrilico. Si se emplea un monómero ácido éste deberá constituir menos de 10 moles por ciento del polímero. En general es preferible introducir un elevado grado de modificación química en la poliacrilamida y, por tanto, la cantidad de comonómero empleada deberá reducirse al mínimo al objeto de conseguir dicha preferencia. En consecuencia, la poliacrilamida consistirá esencialmente en al menos 50 moles por ciento de grupos acrilamida que han sido químicamente modificados para proporcionar grupos dimetilaminometilo cuaternizados en los mismos y con preferencia el resto de grupos acrilamida sin modificar o de unidades de comonómeros que no afectan de modo adverso al rendimiento del polímero en la clarificación del agua bruta. Tanto las unidades de acrilamida sin modificar como las unidades derivadas de otro comonómero pueden estar presentes con el contenido requerido de grupos acrilamida dimetilaminometil-cuaternizados.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

En la preparación de la poliacrilamida, se emplea una solución acuosa de 10 a 50, preferiblemente 15 a 30, más preferiblemente 20 a 25% en peso, aproximadamente, de acrilamida o de mezcla monomérica. Se conocen diversas técnicas que pueden

5. ser utilizadas para proporcionar el polímero de bajo peso molecular deseado. El empleo de contenidos en iniciadores de al menos 0,1% en peso aproximadamente resulta eficaz. El empleo de elevadas temperaturas de reacción, tales como de al menos 50°C, preferiblemente de 70 a 100°C aproximadamente, es también
10. eficaz en la utilización de la concentración de iniciador establecida. Resulta también eficaz, aunque no necesario, la presencia de un agente de transferencia de cadenas, tal como isopropanol. En aquellos casos en donde está presente una impureza, tal como cobre iónico, se puede utilizar un agente de
15. quelación, tal como ácido etilendiamina tetraacético, para combinarse con esta impureza. Sin embargo, la presencia de impurezas y la utilización de agentes quelantes no es necesario para preparar el polímero de bajo peso molecular.

20. Iniciadores de radicales libres útiles en la concentración especificada incluyen, por ejemplo persulfato de amonio, persulfato de potasio, peróxido de benzoilo, peróxido de bromobenzoilo, hidroperóxido de t-butilo y peróxido de hidrógeno, en presencia de ión ferroso.

25. Como se ha indicado, la solución de polímero iniciada se calienta a 50°C o más y se mantiene a la temperatura seleccionada hasta que se obtiene la poliacrilamida del peso molecular deseado. La poliacrilamida debe tener un grado de polimerización del orden de 100 a 1600 aproximadamente. En el caso de un homopolímero de acrilamida, esto corresponderá a un
30. peso molecular de 7000 a 110.000 aproximadamente. Una vez obten-

nida la poliacrilamida deseada, la solución de reacción se enfría a unos 40°C para efectuar la modificación química con formaldehído y dimetilamina.

5. El formaldehído se puede emplear como una solución acuosa al 20-60% en peso y la dimetilamina se emplea como una solución acuosa al 20-65% en peso. La cantidad molar de formaldehído empleado deberá ser suficiente para modificar químicamente un número suficiente de grupos acrilamida al objeto de proporcionar al menos 50 moles por ciento de grupos acrilamida modificados en el polímero final, pero la cantidad de formaldehído empleada debe ser suficiente para obtener un polímero que consista esencialmente en grupos acrilamida modificados, con preferencia un polímero que contenga 60-90 moles % de grupos acrilamida modificados.

10. La cantidad de dimetilamina empleada en la modificación química de los grupos acrilamida constituirá la cantidad equivalente molar de dimetilamina más un exceso de 1 a 10 moles por ciento aproximadamente, con preferencia un exceso de 5 moles por ciento aproximadamente. La reacción para proporcionar la modificación química se efectúa preferiblemente a unos 40°C durante un tiempo suficiente para completar la reacción, generalmente en unas dos horas. Se pueden efectuar modificaciones de temperatura y tiempo adecuadas según los procedimientos convencionales, para proporcionar esta modificación química, la cual se denomina también formación de la base de Mannich.

15. Una vez terminada la reacción con formaldehído y dimetilamina, el producto de reacción se cuaterniza con un agente alquilante a un pH del orden de 4 a 7 aproximadamente. Agentes alquilantes preferidos son sulfato de dimetilo y cloruro de metilo, pero pueden emplearse otros agentes alquilantes. La

- cuaternización se efectua preferiblemente hasta implicar esencialmente a todos los grupos dimetilaminometilo proporcionados, pero no se requiere una reacción completa en tanto o en cuanto se proporcione la cantidad mínima de grupos cuaternizados. En
5. el caso de que no se cuaternize la totalidad de los grupos dimetilaminometil acrilamida, la dimetilaminometil acrilamida sin cuaternizar representará una parte de la composición polímera. Con respecto a las etapas individuales de la preparación del polímero, modificación química de la poliacrilamida para
10. proporcionar la modificación de la base de Mannich y cuaternización del producto de reacción, se conocen las condiciones de reacción y reactantes útiles. El proceso de preparación del producto es sin embargo la combinación específica de las etapas individuales que implican una poliacrilamida de bajo peso molecular como polímero que experimenta modificación química, lo
15. cual se traduce en un nuevo polímero que posee propiedades inesperadas cuando se utiliza en la clarificación de aguas brutas, proporcionando ventajas de procesado sorprendentes no posibles cuando se procesan adecuadamente las poliacrilamidas de alto
20. peso molecular convencionales.

El producto obtenido por el proceso de la presente invención es un producto estable que contiene de 50 a 100 moles por ciento aproximadamente de grupos dimetilaminometil acrilamida cuaternizados.

25. El grado de polimerización de la poliacrilamida químicamente modificada será sustancialmente el mismo que el de la poliacrilamida repartida puesto que se desconoce cualquier aumento en el peso molecular de la espina dorsal del polímero que surga como consecuencia de la modificación química
30. realizada. En consecuencia, el grado de polimerización del po-

límero producto de la presente invención será de 100 a 1600 aproximadamente. Como resultado de la modificación química de la poliacrilamida, el peso molecular de las unidades recurrentes se aumentará en función del grado en el cual se efectue la modificación química y, consecuentemente, el polímero producto tendrá un peso molecular mayor que la poliacrilamida de partida, aunque no se altere el grado de polimerización. Igualmente, y como resultado de la modificación química de la poliacrilamida, el producto resultante tendrá propiedades reológicas diferentes de aquellas de la poliacrilamida de partida y, en consecuencia, diferirán los valores de viscosidad intrínseca de los polímeros de partida y polímeros producto.

La viscosidad intrínseca del polímero de la invención será del orden de 0,1 a 0,45 aproximadamente, con preferencia de 0,2 a 0,4 aproximadamente, decilitros por gramo, cuando se mide en cloruro sódico 3 molar a 30°C.

Las aguas brutas para las cuales el producto de la presente invención es un agente de clarificación superior, son aquellas que contienen hasta 10.000 partes aproximadamente de sólidos inorgánicos suspendidos con un tamaño de partícula de hasta 2 micras aproximadamente. Esta gama debe cubrir a la mayor parte de las aguas brutas encontradas, puesto que la sedimentación gravitacional se presenta generalmente con aguas de mayores contenidos en sólidos.

En la realización de la clarificación de un agua bruta como se ha definido anteriormente, se mezcla una cantidad eficaz del producto de la presente invención con el agua a clarificar. Por el término "una cantidad eficaz" se quiere dar a entender la cantidad que produce una clarificación deseable del agua a tratar. Dicha cantidad variará ampliamente en fun-

ción de la naturaleza del agua a clarificar, naturaleza del polímero químicamente modificado de la presente invención, grado específico de clarificación deseado y similares. Como norma general, los agentes de clarificación pueden emplearse en la gama de 0,1 a 1000 partes por millón (ppm) basado en la cantidad de agua a tratar. El polímero de la presente invención a resultado ser en general eficaz en la gama de 0,1 a 20 ppm aproximadamente.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Después de haberse mezclado el polímero químicamente modificado con el agua bruta a tratar, se forman inmediatamente pequeños flóculos absorbentes que implican a parte de los sólidos suspendidos. Estos flóculos, debido a su naturaleza, pueden mantenerse en suspensión por aplicación de una agitación adecuada, normalmente a baja velocidad, y mientras se encuentran en suspensión adsorberán más sólidos suspendidos, para efectuar un grado de clarificación mayor que en el caso de que los flóculos iniciales sedimenten inmediatamente y se separe el licor sobrenadante. La duración del tiempo en el cual se mantienen los flóculos iniciales en suspensión variará ampliamente en función de la naturaleza del agua a clarificar y contenido en sólidos en la misma, polímero particular empleado en la clarificación, grado en el cual se desea la clarificación y similares. En general es deseable separar una cantidad sustancial de los sólidos suspendidos que permanecen en el agua a clarificar mediante adsorción sobre los flóculos iniciales formados. Con preferencia, los flóculos suspendibles se mantienen en suspensión hasta que la turbidez del agua tratada es inferior al 20% aproximadamente de la turbidez de agua sin tratar.

Una vez que los flóculos suspendibles han adsorbido una cantidad adecuada de los sólidos restantes en suspensión,

sé dejan sedimentar los flóculos resultantes, proporcionando así agua clarificada sobrenadante y un sedimento de sólidos inorgánicos floculados. El agua clarificada se puede decantar o recuperar de otro modo del sedimento de acuerdo con procedimientos convencionales. El agua clarificada obtenida mediante el empleo del proceso de clarificación de la presente invención tendrá una turbidez residual inferior a la turbidez del agua clarificada por cantidades iguales de otros floculantes poliméricos, una turbidez residual igual, para una dosificación inferior de floculante polimérico, a la requerida con otros floculantes poliméricos, o las necesidades de costo-rendimiento para el nivel deseado de clarificación será sustancialmente inferior para el proceso de la presente invención que para otros procesos.

La invención se ilustra más detalladamente en los ejemplos siguientes en donde todas las partes y porcentajes se ofrecen en peso, a menos que se indique lo contrario. Los siguientes ejemplos son formas de realización preferidas y no han de ser considerados como limitativos del alcance de la invención.

EJEMPLO 1

El siguiente ejemplo ilustra un proceso para la producción de un polímero que contiene grupos acrilamida amino-metilados y cuaternizados con sulfato de dimetilo.

A un reactor limpio se cargan 10,2 kg de agua desionizada, 0,042 kg de ácido etilendiamina tetraacético, sal disódica dehidratada, y 0,42 kg de alcohol isopropílico, y se sella a continuación el reactor. Se inicia la agitación y la carga se calienta a $70 \pm 2^{\circ}\text{C}$, bajo una corriente de nitrógeno. A 70°C , se añaden tan rápidamente como sea posible una solución

- acuosa al 5,16% en peso de persulfato amónico (es decir, 15000 ppm basado en la acrilamida), reajustandose la temperatura a 70°C si es necesario, y a continuación se introduce una solución acuosa de acrilamida al 50% en peso en el espacio de
5. dos horas, mientras se mantiene la temperatura en $70 \pm 2^\circ\text{C}$. La cantidad de acrilamida cargada se calcula para dar una solución acuosa de polímero al 20% en peso. Una vez añadida toda la acrilamida, el lote se mantiene a 70°C durante otra hora al objeto de completar la polimerización, tras lo cual se detiene
10. el flujo de nitrógeno y se destila el alcohol isopropílico a una temperatura del lote de 70 - 75°C y una presión de 225 mm. de mercurio. La destilación de 0,8 a 0,9% en peso de la carga separa 90-95% en peso del alcohol isopropílico como una solución acuosa al 22% en peso (densidad específica 0,967). Des-
15. pués de reducir la temperatura de la masa a un valor por debajo de 50°C, se ajusta el peso de la masa añadiendo una cantidad de agua desionizada igual al peso de solución de alcohol isopropílico separada durante la destilación. A continuación, se añade tan rápidamente como sea posible una solución pre-
20. mezclada de 100 moles por ciento de formaldehído y 100 moles por ciento de dimetilamina, basado en la cantidad de acrilamida conteniendo 5 moles por ciento de exceso de dimetilamina. La solución de dimetilamina-formaldehído debe premezclarse y enfriarse por debajo de 40°C. Después de mantenerse durante dos
25. horas, la temperatura de la masa se reajusta a 35°C y a continuación se bombea en la misma, tan rápidamente como sea posible, 100 moles por ciento de sulfato de dimetilo basado en la cantidad de dimetilamina, mientras se mantiene la masa a una temperatura de 35 - 40°C a un pH final de $6 \pm 0,2$. Una vez añ-
30. dido el sulfato de dimetilo y una vez estabilizado el pH en 6

$\pm 0,2$, se introduce en bidones la masa.

EJEMPLO 2

5. El siguiente ejemplo ilustra otro procedimiento para la producción de un polímero de esta invención sin el empleo de un agente de transferencia de cadenas y sin purgar el reactor con nitrógeno.

A. Preparación de la Espina Dorsal de poliacrilamida.

10. A un reactor limpio se cargan 332,2 kg de agua desionizada y 17,2 kg de EDTA (dihidrato disódico, 1000 ppm con respecto al monómero) y el pH se ajusta a 4,5 con solución de ácido sulfúrico al 10%. El reactor se sella y la masa se calienta al reflujo durante una hora. Después de una hora, se añaden 0,099 kg de persulfato amónico iniciador y a continuación se dosifican 0,91 kg del iniciador y 423,5 kg de solución de monómero de acrilamida al 39,7% (a pH 4,3) simultáneamente durante 90 min, mientras se mantiene un reflujo constante. Después de haberse añadido las soluciones de monómero e iniciador, la masa se mantiene a reflujo durante 30 min hasta completar la polimerización y a continuación la temperatura de la masa se reduce a 35 - 40°C.

15. B. Preparación del polímero de poliacrilamida aminometilado y cuaternizado.

25. A 35°C, se añade tan rápidamente como sea posible, sin enfriamiento, una solución premezclada de 240 kg de una solución de formaldehído al 37% en peso y 351 kg de una solución de dimetilamina al 40% en peso (relación molar 1:1:1,05 de amida: formaldehído: amina). La masa se mantiene tres horas. A continuación la temperatura de la masa se reduce a 20°C y se introducen en la misma 314,5 kg de sulfato de dimetilo a una temperatura de 35°C hasta que el pH se reduce a $5 \pm 0,5$. Una vez

30.

añadido el sulfato de dimetilo y estabilizado el pH, la masa se introduce en bidones.

ENSAYO DE FLOCULACION DE CAOLIN

5. La determinación de la dosificación normalizada relativa (RD_{20}) para los floculantes catiónicos, se efectuó por el ensayo de floculación de caolin, conocido también como ensayo en jarra. Este ensayo representa una simulación del uso real de los floculantes catiónicos como coagulantes primarios en el tratamiento de agua bruta de efluentes de agua naturales.
10. La turbidez presente en la mayoría de las aguas naturales es similar a la representada por las suspensiones empleadas en este ensayo. La exactitud de este ensayo se encuentra dentro de $\pm 5\%$.

15. Una medida del grado de cuaternización de un polímero catiónico puede obtenerse por floculación de suspensiones con cloro presente. La presencia de cloro inhibe la acción de las funciones amina terciarias dentro del polímero, mientras que los puntos cuaternarios permanecen sin afectar por la presencia de cloro.

20. La presencia necesaria de cloro para efectuar este ensayo puede obtenerse con hipoclorito sódico.

25. El agua usada en este ensayo es solamente tamponada de forma suave y se presentarán variaciones diarias debido a la absorción de dióxido de carbono atmosférico. Por consiguiente deberá ejercerse un control cada día para evaluar la variación de la calidad del agua.

Los resultados obtenidos se describen en los siguientes ejemplos 3 y 4.

EJEMPLO 3

30. Este ejemplo ilustra la eficacia de los floculantes

cati6nicos de esta invenci6n cuando se clarifican aguas brutas que contienen arcilla caol6nica.

- Se emplea el pol6mero preparado por el proceso del ejemplo 1. Como medio de ensayo formalizado se emplea una suspensi6n de arcilla caol6nica con cargas negativas sobre las part6culas en agua, ya que esta suspensi6n se aproxima estrechamente a muchas aguas de rio. Se prepara una suspensi6n madre de arcilla mezclando 25 gramos de caolin en un litro de agua desionizada durante 24 horas y permitiendo entonces la sedimentaci6n en un cilindro graduado durante 24 horas. La porci6n se decanta, de modo que el tama1o de part6culas de esta fracci6n no sea sustancialmente superior a 2 micras. Esta concentraci6n se diluye luego con agua para producir un agua de ensayo que contiene 70 ppm de caol6n. Se colocan muestras de un litro en agua de ensayo en un agitador de laboratorio de seis plazas y se a1adan diversas cantidades del compuesto normalizado diluido a 30 ml, manteniendo el mezclado a 100 r.p.m. durante un minuto. A continuaci6n se efectua la floculaci6n a 40 r.p.m. durante 15 min. y la sedimentaci6n durante 15 min. El l6quido sobrenadante se extrae y se analiza en relaci6n a la turbidez residual y movilidad electrofor6tica. Los valores de turbidez son representados en un gr6fico y se anota la dosificaci6n cuando la turbidez es del 20% de la turbidez del agua sin tratar. Se lleva a cabo una serie similar de ensayos sobre la muestra del producto de inter6s y se calcula la dosis relativa en comparaci6n con el compuesto normalizado. La dosificaci6n es la cantidad de floculante necesaria para producir la turbidez que es del 20% de la turbidez del agua sin tratar y varia con los distintos floculantes. La dosificaci6n del floculante normalizado dividido por la dosificaci6n requerida del floculante
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

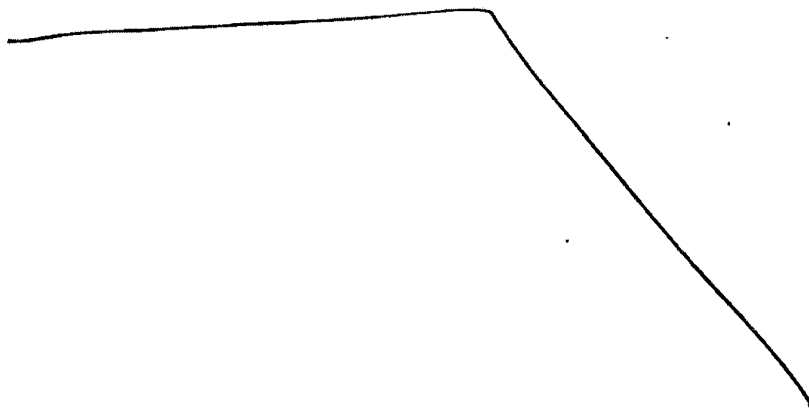
de interés y multiplicado por 100 representa la eficacia relativa del producto de interés a un nivel de dosificación, que produce la turbidez del 20% del agua sin tratar RD₂₀.

Los resultados son los siguientes:

	<u>Viscosidad intrínseca (dl/gm.)</u>	<u>RD₂₀</u>
5.	0,7 (control)	1
	0,33	0,81
	0,25	0,79
	0,12	0,89
10.	0,06 (comparativo)	1,01

Estos resultados demuestran que los polímeros de dimetilaminometilacrilamida cuaternizados de la gama de valores de viscosidad intrínseca de la presente invención son inesperadamente superiores en cuanto a las necesidades de dosificación, a la hora de proporcionar un nivel específico de clarificación de aguas brutas, que los polímeros similares de viscosidades intrínsecas fuera de esta gama.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de modificación química de una poliacrilamida para dotarla de naturaleza catiónica, caracterizado porque comprende las etapas de:

5 (a) hacer reaccionar una poliacrilamida que contiene de 100 a 1.600 unidades recurrentes de acrilamida aproximadamente, con formaldehído y dimetilamina, de manera que al menos reaccione 50 moles % de los grupos amida de dicha poliacrilamida a una temperatura de 40°C aproximadamente, para formar la base de Mannich correspondiente; y

10 (b) alquilar la base de Mannich a un pH de 4-7, con sulfato de dimetilo o cloruro de metilo.

2.- Procedimiento de modificación química de una poliacrilamida para dotarla de naturaleza catiónica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 2 ENE. 1979

AMERICAN CYANAMID COMPANY

J.M. GOMEZ FERRAS Y COMPA
p.p. Firmador: Alejandro Calle López