



ESPAÑA

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

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	78209	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	1-Marzo-1.979	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
10213/78	15-3-78	Gran Bretaña
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B03D3/06; C09F220/06	
64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SOLUCION ACUOSA ESTABILIZADA DE UN AGENTE FLOCULANTE"		
67 SOLICITANTE (ES) TIOXIDE GROUP LIMITED (Case No.378)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 10 Stratton Street, Londres, W1A 4XP, Inglaterra		
72 INVENTOR (ES) TOM LLOYD CORDEY		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.098)		

MCS/.

Esta invención se refiere a una solución estabilizada y particularmente a una solución estabilizada de un agente floculante catiónico.

5 De acuerdo con la presente invención, una solución estabilizada de un floculante comprende una solución acuosa de un agente floculante catiónico que contiene menos de 10 gramos por litro de dicho agente floculante y que  
10 contiene ácido libre en una cantidad suficiente para conferir a la solución un pH de 1 a 5,5, estando además dicha solución sustancialmente exenta de sólidos inorgánicos en suspensión.

15 Los agentes floculantes catiónicos se venden usualmente como soluciones acuosas que contienen aproximadamente 5% en peso del agente, requiriendo con frecuencia dilución antes de su empleo. El almacenamiento de las soluciones diluidas causa a menudo un deterioro del floculante con una consiguiente disminución de la efectividad del floculante cuando se emplea éste. Se ha encontrado ahora que la  
20 acidificación de las soluciones diluidas reduce considerablemente el deterioro del floculante durante el almacenamiento, evitándose así el inconveniente y las pérdidas asociadas con el uso de soluciones madre de corta vida útil.

25 Los agentes floculantes catiónicos son corrientemente polímeros de ésteres catiónicos de compuestos acrílicos que son solubles en agua. El floculante puede ser un copolímero del compuesto acrílico catiónico con uno o más monómeros solubles en agua.

30 Típicamente, el agente floculante se prepara por reacción de un polímero que contiene acrilamida, una amina secundaria y formaldehído. El agente floculante polímero

catiónico de este tipo contiene preferiblemente al menos 50 por ciento en moles de unidades de monómero de acrilamida aminadas y típicamente el peso molecular del polímero de acrilamida utilizado para producir el floculante está comprendido entre 5 millones y 10 millones.

Ejemplos de polímeros adecuados que contienen acrilamida son polimetacrilamida, copolímeros de acrilamida y ácido acrílico, ácido metacrílico, sales de metal alcalino de los ácidos anteriores, sulfonato de estireno, N-vinil-pirrolidona, N-vinil-piridina, acrilato de 2-aminoetil y copolímeros de acrilamida o metacrilamida con monómeros insolubles en agua tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, estireno, éter vinilmetílico y acetato de vinilo.

La amina utilizada es una amina secundaria y preferiblemente contiene no más de 4 ó 5 átomos de carbono en cada grupo hidrocarburado. Preferiblemente, la amina es dimetilamina, o dietilamina.

Un floculante particularmente útil que puede estabilizarse de acuerdo con la invención es un copolímero soluble en agua de peso molecular alto que contiene en la cadena molecular unidades de N-metilol-acrilamida y unidades de N-aminometil-acrilamida en la relación molar 3:1 a 1:2,3 y opcionalmente unidades de acrilamida y unidades de ácido acrílico o acrilato. Preferiblemente, el peso molecular es mayor que 1.000.000, y lo más preferiblemente es mayor que 5.000.000.

Típicamente, el floculante se prepara por reacción de un polímero de acrilamida particular con la amina y formaldehído en solución acuosa. Como se ha mencionado

previamente, el producto se vende a menudo en la forma de una solución acuosa que contiene aproximadamente 5% en peso del floculante, y usualmente contiene no más de 10% en peso del agente floculante.

5

Antes de su empleo, la solución acuosa del agente floculante se diluye con agua y se estabiliza por adición de suficiente ácido para producir un pH de la solución comprendido entre 1 y 5,5. Preferiblemente, la solución se acidifica a pH de 2,5 a 4,5.

10

Preferiblemente, el ácido se mezcla con el agua de dilución antes de la mezcla con el agente floculante. Si se desea, no obstante, el ácido puede añadirse directamente a la solución diluida inmediatamente después de la dilución.

15

Usualmente, el ácido es un ácido mineral, siendo el ácido sulfúrico el ácido preferido. Convenientemente, el ácido puede ser ácido residual obtenido a partir de la etapa de hidrólisis del procedimiento del "sulfato" para la preparación de pigmento de dióxido de titanio, pero puede emplearse si se desea ácido nuevo. Típicamente, el ácido añadido a la solución del agente floculante tiene una concentración de aproximadamente 10 por ciento en volumen de agua.

20

La acidificación reduce el deterioro de la solución diluida del floculante durante el almacenamiento, y el efecto resulta valioso con las soluciones diluidas de agentes floculantes que contienen menos de 10 gramos por litro del agente floculante.

25

30

Preferiblemente, las soluciones diluidas contienen menos de 5 gramos, y lo más ventajosamente menos de

2,5 gramos por litro, del agente floculante. Usualmente, la solución diluida contendrá más de 0,5 gramos por litro del agente floculante. Las soluciones estabilizadas son ácidas, y como tales es verosímil que sean más corrosivas que las soluciones alcalinas no estabilizadas. Por consiguiente, debe tenerse cuidado en seleccionar los materiales de construcción del equipo de almacenamiento y dosificación.

Las soluciones estabilizadas de los agentes floculantes son particularmente útiles en la clarificación del líquido negro obtenido en el procedimiento del "sulfato" para la fabricación de dióxido de titanio pigmentario. Las soluciones estabilizadas acidificadas retienen su capacidad floculante incluso después de almacenarlas durante 14 días a 20°C-24°C, en tanto que las soluciones no acidificadas pierden una proporción sustancial de su capacidad floculante cuando se almacenan durante sólo unos pocos días.

La invención se ilustra en los Ejemplos que siguen:

#### EJEMPLO 1

Se disolvieron 20 gramos de una poliacrilamida (peso molecular mayor que  $5 \times 10^6$ ) en 1000 ml de agua. Se añadieron a la solución 6,3 gramos de dimetilamina (en forma de una solución acuosa al 27%) y 12,7 gramos de formaldehído (en forma de una solución acuosa al 38%), adiciones que eran equivalentes a 0,5 moles de  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$  y 1,5 moles de HCHO por mol de grupo amida en la poliacrilamida. La mezcla se agitó bien, y se mantuvo a 50°C en un baño de agua durante 4 horas.

La solución resultante se analizó con respecto

a su contenido de sólidos secos (esto es, sólidos no volátiles a 105°C), y dos porciones tomadas de la solución se diluyeron a un contenido de 1 gramo/litro de sólidos secos: la primera porción con agua pura, y la segunda porción simultáneamente con agua y suficiente solución de ácido sulfúrico para reducir el pH de la segunda porción diluida a aproximadamente 3. (El ácido sulfúrico utilizado era en realidad el ácido del filtrado "residual" obtenido a partir de la etapa de hidrólisis del procedimiento del "sulfato" para la fabricación de dióxido de titanio y tenía una concentración de aproximadamente 10% en volumen).

Se ensayaron muestras de estas soluciones "de trabajo" diluidas del floculante como se describe abajo con respecto a su utilidad en la floculación de los residuos sólidos insolubles que quedaban en un líquido de ensayo que era una solución de sulfato de titanio y hierro comercial obtenida por disolución del producto de reacción de ácido sulfúrico y escoria de alto contenido de titanio destinada a la producción de pigmentos de dióxido de titanio por la vía del "sulfato".

Otras muestras de las soluciones "de trabajo" (del floculante) se almacenaron luego a la temperatura ambiente de laboratorio (20-24°C) durante 16 días, ensayándose periódicamente por el mismo procedimiento. Los resultados que se presentan en la Tabla 1 abajo muestran que no sólo la solución de trabajo acidificada era marginalmente mejor inicialmente en su comportamiento como floculante, sino que la solución retenía su eficiencia sustancialmente inalterada durante el período de almacenamiento de 16 días, en tanto que la solución de trabajo almacenada a su pH "na-

tural" de 9,2-9,6 se había vuelto prácticamente inutilizable dentro de un período de almacenamiento de 5 días.

#### METODO DE ENSAYO

Composición del líquido de ensayo (típica):

5

Densidad relativa 1,52 a la temperatura de ensayo de 50-55°C

TiO<sub>2</sub> soluble, 195 gramos/litro

Contenido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> "activo", 345 gramos/litro.

10

(Con inclusión del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> libre y el combinado con TiO<sub>2</sub> pero no el combinado con hierro)

Sólidos dispersados insolubles, 30 gramos/litro. (Escoria no atacada, insolubles, etc.)

15

La dosis medida de solución de trabajo de floculante se añadió lentamente a un volumen patrón bien agitado del líquido de ensayo, que se dejó sedimentar en un sitio moderadamente caliente y exento de corrientes de aire durante 30 minutos. Se tomaron muestras del líquido clarificado por encima del lodo al cabo de 30 minutos, para determinación de su contenido de sólidos residuales (s) y para su ensayo de filtración en él se midió el tiempo (t) requerido para filtrar un volumen (v) a través de un filtro normalizado en condiciones normalizadas de temperatura, vacío, etc. La eficacia de comportamiento es inversamente proporcional a "s" y "t".

20

25

30

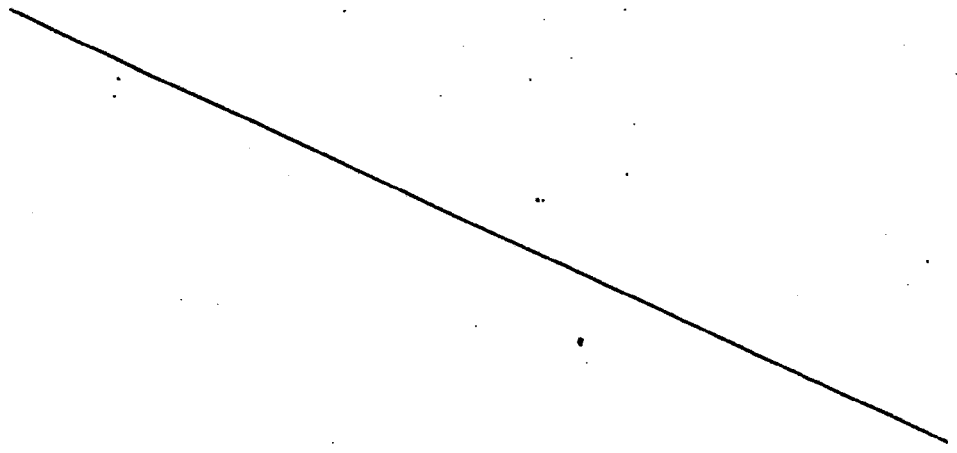


TABLA 1

Tiempo de envejecimiento (días)	1		2		5		9		16	
pH	9,6	2,9*	9,6	2,9*	9,6	2,9*	9,2	3,0*	9,2	3,0*
(s) Sólidos residuales (gramos/litro)	0,81	0,56	0,60	0,50	1,3	0,71	1,8	0,59	1,9	0,73
(t) Tiempo de filtración (segundos)	72	68	75	40	220	78	240	67	240	44
(v) Volumen filtrado (ml)	50	50	50	50	50	50	40	50	30	50

\* Acidificada

EJEMPLO 2

Una muestra de un floculante comercial basado en una poliacrilamida y una amina secundaria y vendida como Tiofloc B38 se diluyó 30 veces para preparar una solución de trabajo que contenía aproximadamente 2 gramos por litro de sólidos determinados por secado a 105°C durante una noche. Se encontró que el pH de esta solución era 9,4, y una porción se acidificó luego a pH 3,1 por adición de un ácido sulfúrico puro (10% vol/vol). Se preparó una segunda serie de soluciones de trabajo análogamente pero que contenían aproximadamente 1 gramo por litro de sólidos como se han definido arriba, y con valores de pH respectivamente de aproximadamente 9,4, 5,8, 4,0, 3,0 y 2,6.

Todas estas soluciones de trabajo se almacenaron en el laboratorio a temperaturas de 20-24°C y se ensayaron

periódicamente con arreglo al ensayo de clarificación del líquido de titanio descrito en el Ejemplo 1, y con un líquido de titanio similar.

El escrutinio de los resultados del ensayo presentados en las Tablas 2 y 2A, muestra con toda claridad que las soluciones acidificadas a pH 4 o inferior han conservado su utilidad por mucho más tiempo que aquellas de pH 5,8 y 9,4, especialmente esta última.

TABLA 2

Contenido de sólidos de la solución de trabajo, aproximadamente 2 gramos por litro

	1		2		3		7		14	
	Menos de 1 día									
Tiempo de envejecimiento (días)	9,4	3,1*	9,4	3,2*	9,4	3,2*	9,4	3,2*	9,4	3,1*
pH de la solución	0,6	0,5	0,9	1,2	0,6	2,1	0,5	0,5	0,5	0,5
(s) Sólidos residuales (gramos/litro)	34	19	56	48	600	46	360	63	43	50
(t) Tiempo de filtración (segundos)	50	50	50	50	40	50	26	50	50	50
(v) Volumen filtrado (ml)										

\* Acidificada

periódicamente con arreglo al ensayo de clarificación del líquido de titanio descrito en el Ejemplo 1, y con un líquido de titanio similar.

El escrutinio de los resultados del ensayo presentados en las Tablas 2 y 2A, muestra con toda claridad que las soluciones acidificadas a pH 4 o inferior han conservado su utilidad por mucho más tiempo que aquéllas de pH 5,8 y 9,4, especialmente esta última.

TABLA 2

Contenido de sólidos de la solución de trabajo, aproximadamente 2 gramos por litro

Tiempo de envejecimiento (días)	Menos de 1 día		1		2		3		7	
	pH de la solución	9,4	3,1*	9,4	3,1*	9,4	3,2*	9,4	3,2*	9,4
(s) Sólidos residuales (gramos/litro)	0,6	0,5	0,9	0,5	1,2	0,6	2,1	0,5		0,5
(t) Tiempo de filtración (segundos)	34	19	56	48	600	46	360	63		43
(v) Volumen filtrado (ml)	50	50	50	50	40	50	26	50		50

\* Acidificada

ón del

un lí-

o pre-

ridad

an con-

as de

abajo, aproxima-

	3		7		14	
3,2*	9,4	3,2*	9,4	3,2*	9,4	3,1*
0,6	2,1	0,5		0,5		0,5
46	360	63		43		43
50	26	50		50		50

TABLA 2A

Contenido de sólidos de la solución de trabajo 1 gramo por litro

Tiempo de envejecimiento (días)	Menos de uno		3			7		8			
	9,3	9,4	2,6*	3,0*	4,0*	5,8*	9,1	2,6*	3,0*	4,0*	5,8*
pH de la solución	0,8	1,54	0,5	0,7	0,6	0,7	2,4	0,4	0,4	0,5	1,5
(s) Sólidos residuales (gramos por litro)	37	130	30	36	25	52	360	43	37	40	460
(t) Tiempo de filtración (segundos)	50	50	50	50	50	50	42	50	50	50	50
(v) Volumen filtrado (ml)											

\* Acidificada

TABLA 2A

Contenido de sólidos de la solución de trabajo 1 gramo por litro

Tiempo de envejecimiento (días)	Menos de uno				2	
	pH de la solución	9,3	9,4	2,6*	3,0	4,0*
(s) Sólidos residuales (gramos por litro)	0,8	1,54	0,5	0,5	0,9	0
(t) Tiempo de filtración (segundos)	37	130	26	26	32	3
(v) Volumen filtrado (ml)	50	50	50	50	50	5

\* Acidificada

núm. 9

Hoja núm.

TABLA 2A

cmo por litro

			2		3				7	8			
4	2,6*	3,0	4,0*	5,8*	2,6*	3,0*	4,0*	5,8*	9,1	2,6*	3,0*	4,0*	5,8*
54	0,5	0,5	0,9	0,5	0,7	0,5	0,6	0,7	2,4	0,4	0,4	0,5	1,5
0	26	26	32	30	36	26	25	52	360	43	37	40	460
0	50	50	50	50	50	50	50	50	42	50	50	50	50

3

EJEMPLO 3

Una muestra de otro floculante comercial vendido como Superfloc 255 WD y basado en un polímero de acrilamida modificado se ensayó como se describe en el Ejemplo 1, pero en este caso la solución de trabajo se ensayó utilizando una solución comercial de "sulfato" de titanio-hierro cuya composición aproximada era:

Densidad relativa a 60°	1,51
TiO <sub>2</sub> soluble	135 gramos/litro
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> activo	250 gramos/litro (con inclusión de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> libre y ácido)
Fe soluble	120 gramos/litro combinado con titanio como sulfato
Sólidos no disueltos	15 gramos/litro, pero no como sulfato de hierro.

La dosis utilizada fue 200 partes por millón de sólidos de agente floculante con respecto a TiO<sub>2</sub>. Los resultados se muestran en la Tabla 3, y demuestran que la acidificación de la solución diluida (de trabajo) mejora sustancialmente sus cualidades de almacenamiento.

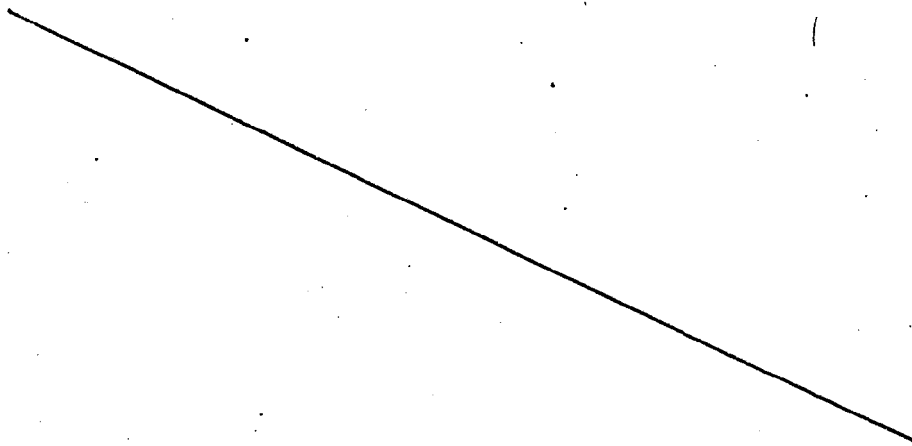


TABLA 3

Periodo de almace- namiento (días)	(s) Residuo de sólidos	
	pH de la solu- ción = 9	pH de la solución = 3,5 (acidificada)
1 día	0,48	0,32
2 días	0,46	0,38
3 días	0,74	0,38
7 días	1,94	0,40

EJEMPLO 4

Una muestra de un floculante comercial, vendido como "Separan CP 35" y basado en una resina de poliacrilamida se ensayó por una técnica similar y con un líquido de "sulfato" de titanio-hierro bruto similar al especificado en el Ejemplo 1. Los resultados presentados en la Tabla 4 demuestran que el tratamiento ácido mejora sustancialmente las propiedades de conservación de la solución floculante diluida.

Las soluciones de trabajo tenían un contenido de sólidos de agente floculante de 2 gramos por litro, y se utilizaron en cantidades equivalentes a 60 partes por millón de agente floculante con respecto a  $TiO_2$ .

TABLA 4

5	Periodo de almacenamiento (días)	Sólidos residuales (gramos/litro)		Ensayo de filtración: ml de solución clarificada después del tiempo indicado en segundos			
		pH 9,3 (s)	pH 3,1* (s)	pH 9,3 (v) (t)		pH 3,1* (v) (t)	
	Menos de 1	0,24	0,17	50	25	50	29
	2 días	1,02	-	50	118	-	-
	4 días	2,10	0,48	50	510	50	30
10	13 días	inutilizable	0,64	inutilizable	-	50	38

\* Acidificada con ácido sulfúrico residual del tratamiento de  $TiO_2$

## EJEMPLO 5

15 Una muestra de un floculante comercial vendido como NALCO R3B y basado en una resina de poliacrilamida se ensayó como en el Ejemplo 4. Los resultados presentados en la Tabla 5 demuestran la utilidad de la técnica de acidificación para la estabilización de las soluciones de "trabajo" diluidas de este material.

20

TABLA 5

25	Periodo de almacenamiento (días)	Sólidos residuales (gramos/litro)		Datos de filtración. Líquido clarificado			
		pH 10,0 (s)	pH 2,8* (s)	pH 10,0 (v) (t) mls segs		pH 2,8* (v) (t) mls segs	
	Menos de 1	0,80	0,46	50	80	50	31
	4	Inutilizable	1,06	Inutilizable	-	50	54

\* Acidificada.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes.

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de una solución estabilizada de un agente floculante, que comprende seleccionar una solución acuosa de un agente floculante catiónico que está sustancialmente exenta de sólidos inorgánicos en suspensión, añadir a dicha solución seleccionada una cantidad de agua que es suficiente para producir una  
15 solución acuosa que contiene menos de 10 gramos por litro de dicho agente floculante, seleccionar un ácido libre que está sustancialmente exento de sólidos inorgánicos en suspensión y mezclar una cantidad del ácido libre con la solución acuosa del agente floculante en cantidad suficiente  
20 para cambiar el pH de la solución acuosa del agente floculante a un valor dentro del intervalo de 1 a 5,5 y almacenar la solución acuosa acidificada del agente floculante antes de su empleo.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la solución acuosa del agente floculante catiónico antes de la dilución contiene hasta 10% en peso del agente floculante catiónico.

30 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, en el que el ácido es ácido sulfúrico diluido que contiene aproximadamente 10% en volumen de  $H_2SO_4$ .

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, en el que el ácido se mezcla con la solución acuosa del agente de floculación catiónico para ser diluidos simultáneamente con agua a fin de efectuar la dilución.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª en el que el ácido se mezcla con agua y la mezcla así obtenida se añade luego a la solución acuosa del agente floculante catiónico para efectuar la dilución y estabilización de la solución.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la cantidad de dicho agente floculante en la solución estabilizada es menor que 5 gramos por litro.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, en el que la cantidad de dicho agente floculante en la solución estabilizada es menor que 2,5 gramos por litro.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª, en el que la cantidad de dicho agente floculante en la solución estabilizada es al menos 0,5 gramos por litro.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido está presente en una cantidad suficiente para conferir a la solución un pH de 2,5 a 4,5.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente floculante catiónico es un polímero o copolímero de un compuesto acrílico.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, en el que el agente floculante es un producto de reacción de un polímero que contiene acrilamida, una amina secundaria y formaldehído.

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª y 9ª, en el que el agente floculante contiene al menos 50% en moles de unidades monómeras de acrilamida aminadas.

10 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el que la amina secundaria es dimetilamina.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el que la amina secundaria es dietilamina.

15 15ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA SOLUCION ACUOSA ESTABILIZADA DE UN AGENTE FLOCULANTE.

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

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

20 Madrid, 01 MAR 1979

P.A.

Fernando de Elizaburu  
Per Poder,

25

30

PSO.