



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 166**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/09** (2006.01)

**C08L 101/14** (2006.01)

**C02F 1/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99903064 .6**

86 Fecha de presentación : **12.01.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **1053276**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2000**

54 Título: **Mezclas de polímeros mejoradas para deshidratación.**

30 Prioridad: **06.02.1998 US 20201**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.09.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.09.2007**

73 Titular/es: **CYTEC TECHNOLOGY Corp.**  
**1105 North Market Street**  
**Wilmington, Delaware 19801, US**

72 Inventor/es: **Farinato, Raymond, Salvatore;**  
**Zhang, Naijie y**  
**Mortimer, David, Alexander**

74 Agente:  
**Gómez-Acebo y Duque de Estrada, Ignacio**

**Aviso:** En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mezclas de polímeros mejoradas para deshidratación.

## 5 Antecedentes de la invención

La floculación es un procedimiento para deshidratar sólidos en suspensión aglomerando los sólidos. La floculación mejora materialmente la tasa de deshidratación de muchos tipos de sólidos en suspensión, incluyendo aquellos usados en aplicaciones mineras, de fabricación de papel, de tratamiento de aguas residuales y del campo del petróleo.

10 En la industria se han utilizado floculantes de polímeros sintéticos desde la década de 1950 como agentes floculantes en el tratamiento de sólidos en suspensión. Sin embargo, debido a las actuales preocupaciones acerca de la protección del medio ambiente, incineración de lodos, transporte y costes de eliminación, cada vez es más deseable proporcionar floculantes poliméricos que puedan conseguir un nivel satisfactorio de deshidratación a niveles de dosificación relativamente bajos en comparación con los floculantes poliméricos convencionales.

15 La presente invención proporciona composiciones y procedimientos para la deshidratación de sólidos en suspensión, incluyendo aquellos que se encuentran frecuentemente en las industrias de tratamiento de aguas residuales, minería y fabricación de papel, usando floculantes de polímeros de alto peso molecular, solubles en agua, catiónicos así como procedimientos para fabricar dichas composiciones.

20 En la técnica se han “estructurado” floculantes de polímeros lineales mediante al uso de agentes ramificantes o reticulantes. La estructuración de polímeros se ha tratado por J. E. Morgan y col., Adv. Chem. Ser. Vol. 187, págs. 235-52 (1980). Las patentes de EE.UU. números 4720346 y 4943378 describen el uso de partículas de polímeros reticulados catiónicos que tienen un tamaño seco de partícula inferior a 10 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

25 Las patentes de EE.UU. números 5152903 y 5340865 describen un procedimiento de floculación usando micro-partículas de polímeros reticulados catiónicos. La patente de EE.UU. número 3235490 describe un procedimiento de floculación que utiliza poliacrilamida reticulada. La patente de EE.UU. número 3968037 enseña un procedimiento para liberar agua a partir de lodos activos de tratamiento de aguas residuales usando polímeros catiónicos reticulados de emulsión. En las patentes de EE.UU. números 4059552 y 4172066 se dan procedimientos y composiciones útiles para espesar medios acuosos.

30 El “valor de sedimentación” varía en función del grado de estructuración presente en el polímero y por lo tanto se puede utilizar como una medida del grado de estructuración en el polímero. El “valor de sedimentación” es un indicador sensible de la tasa de sedimentación en un campo centrífugo de un polímero soluble en agua o hinchable en agua en solución salina. Un valor de sedimentación inferior al 10% significa que hay poca o ninguna tendencia a que el polímero en solución salina sedimente cuando se somete a un campo centrífugo. Un valor de sedimentación se determina preparando una solución de un polímero particular en NaCl de una fuerza definida, centrifugando parte de la solución durante un periodo determinado y midiendo después la concentración de polímero, por ejemplo a partir de la absorbancia de ultravioleta (UV) de la parte no centrifugada y del sobrenadante de la parte centrifugada. Se ha descubierto que una longitud de onda de 215 nm es útil para estos propósitos con polímeros que contienen acrilamida. El valor de sedimentación  $\Delta\text{UV}$  representa la absorbancia de la parte centrifugada en comparación con la absorbancia de la parte no centrifugada y se calcula como  $\Delta\text{UV} = [\Delta\text{A}(\text{no centrifugada}) - \Delta\text{A}(\text{centrifugada})]/\Delta\text{A}(\text{no centrifugada})$ , en la que  $\Delta\text{A} = \text{A}(\text{solución de polímero}) - \text{A}(\text{solución salina})$  y A es la absorbancia de UV medida. El valor calculado de este modo se multiplica por 100 para dar el valor de sedimentación, que se expresa como un porcentaje.

35 En la técnica se conoce mezclar polímeros de diferentes características para proporcionar floculantes de características mejoradas. Por ejemplo, una serie de autores han propuesto mezclar emulsiones inversas de polímeros catiónicos de alto peso molecular (típicamente de más de 1 millón) con emulsiones inversas de polímeros catiónicos de bajo peso molecular (de menos de 1 millón) para proporcionar floculantes de estabilidad mejorada (por ejemplo, patentes de EE.UU. números 5100951 y 5169540) o propiedades de deshidratación mejoradas (por ejemplo, patentes de EE.UU. números 5405554 y 5643461).

40 La patente de EE.UU. número 4943378 describe floculantes poliméricos que tienen una viscosidad específica de más de 10 (según se mide con un viscosímetro de capilaridad a 34°C sobre una solución al 0,5% en agua desionizada) y que comprenden partículas poliméricas insolubles en agua hinchables en agua que tienen un tamaño en seco inferior a 10  $\mu\text{m}$ . En una forma de realización, estos floculantes particulados pueden hacerse mezclando un polímero disuelto con un polímero particulado, generalmente insoluble, pudiendo prepararse el polímero a partir de los mismos monómeros y diferenciándose sólo en el grado de reticulación.

45 La patente de EE.UU. número 4950725 propone que las propiedades de polímeros reticulados, particulados, insolubles en agua pero hinchables en agua formados a partir de monómeros solubles en agua etilénicamente insaturados y mezclas de monómeros se deberían optimizar para el uso pretendido de las partículas de polímeros llevando a cabo la reacción de polimerización en condiciones de reacción uniformes, en particular controlando la forma en la que se añade el agente reticulante y/o la selección del agente o agentes reticulantes. Gracias a esto se puede influir sobre el grado de estructuración en las partículas de polímero finales en una dirección deseada.

Otro enfoque para proporcionar floculantes poliméricos con propiedades mejoradas es formar sistemas de emulsión poliméricos multimodales que tienen dos o más distribuciones acuosas de tamaño de gota diferente o modos, mezclando dos emulsiones poliméricas con las características individuales requeridas. Véase, por ejemplo el documento WO 95/14728 y la técnica antecedente que se detalla en el mismo.

Finalmente se hace referencia al documento WO 97/18167, que describe el uso como floculantes de polímeros catiónicos solubles en agua o hinchables en agua que tienen una relación de viscosidad aparente a viscosidad patrón (BV/SV) de aproximadamente 300 - 500 y un valor de sedimentación de aproximadamente 10% o menor. La relación BV/SV, tal como el valor de sedimentación, es una función del grado de estructuración presente en los polímeros catiónicos.

En algunas aplicaciones, no se puede alcanzar un rendimiento de floculación aceptable con floculantes poliméricos lineales y es necesario usar polímeros estructurados para cumplir con las especificaciones de rendimiento. No obstante, a menudo se necesita emplear polímeros estructurados a mayores dosificaciones que los polímeros lineales y por lo tanto implican no sólo mayores costes, sino que también estas mayores tasas de uso pueden provocar mayores preocupaciones medioambientales.

### Resumen de la invención

Ahora se ha descubierto inesperadamente que formando mezclas de polímeros estructurados de alto peso molecular iónicos con polímeros lineales o al menos menos estructurados de alto peso molecular iónicos es posible alcanzar en ciertos casos un nivel de rendimiento de deshidratación similar al de polímeros altamente estructurados pero a un nivel de dosificación reducido.

Otra ventaja de formar mezclas de polímeros más estructurados con polímeros lineales o menos estructurados es que permite al usuario adaptar el rendimiento de deshidratación de los floculantes a la medida del que sea más adecuado para las circunstancias en cuestión.

Es posible, por supuesto, que las mezclas de la técnica anterior puedan haber de hecho constituido una mezcla de polímero lineal y polímero estructurado ya que en la práctica los polímeros estructurados pueden contener una fracción linear mientras que a la inversa, los polímeros lineales pueden tener cierta no linealidad de cadena inherente. No obstante, según el conocimiento de los presentes inventores, la técnica no ha propuesto previamente mezclar deliberadamente polímeros estructurados con polímeros lineales o menos estructurados de la forma controlada propuesta en el presente documento, ni se puede esperar que las mezclas de la técnica anterior hayan cumplido inherentemente con los requerimientos de valor de sedimentación de la presente invención.

Otras características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Según un aspecto de la presente invención, se proporciona una mezcla de polímeros que comprende:

(i) un primer polímero soluble en agua, catiónico, ramificado, que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , y

(ii) un segundo polímero soluble en agua, catiónico que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado de ramificación menor que dicho primer polímero,

teniendo dicha mezcla un valor de sedimentación de menos de 10% cuando se mide en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 10% o mayor cuando se mide en NaCl 1 M.

Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona una emulsión de agua en aceite de polímero en la que la fase acuosa comprende una mezcla de:

(i) un primer polímero soluble en agua, catiónico, ramificado, que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , y

(ii) un segundo polímero soluble en agua, catiónico que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado de ramificación menor que dicho primer polímero, y teniendo dicha mezcla un valor de sedimentación de menos de 10% cuando se mide en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 10% o mayor cuando se mide en NaCl 1 M.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una mezcla de polímeros en solución acuosa que comprende:

(i) un primer polímero soluble en agua, catiónico, ramificado, que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , y

(ii) un segundo polímero soluble en agua, catiónico que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado de ramificación menor que dicho primer polímero, y

teniendo dicha mezcla un valor de sedimentación de menos de 10% cuando se mide en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 10% o mayor cuando se mide en NaCl 1 M.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento para deshidratar una dispersión de sólidos en suspensión que comprende las etapas de:

(a) añadir a la dispersión una cantidad eficaz de un floculante que es una emulsión de polímeros o mezcla de polímeros de esta invención y

(b) efectuar la deshidratación.

En un aspecto específico, la presente invención proporciona un procedimiento para deshidratar un lodo activo residual por floculación usando un floculante polimérico, que comprende las etapas de añadir al lodo simultánea o secuencialmente:

(i) un primer polímero soluble en agua, catiónico, ramificado, que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , y

(ii) un segundo polímero soluble en agua, catiónico que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado de ramificación menor que dicho primer polímero, siendo las cantidades añadidas de dichos primero y segundo polímeros tales que se forma en dicho lodo una mezcla de polímeros, en el que dicha mezcla de polímeros tiene un valor de sedimentación de menos de 10% cuando se mide en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 10% o mayor cuando se mide en NaCl 1 M, y después de ello, efectuar la deshidratación del lodo.

### Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1-5 son gráficos que muestran las curvas de rendimiento según la dosis para mezclas de polímeros según la invención.

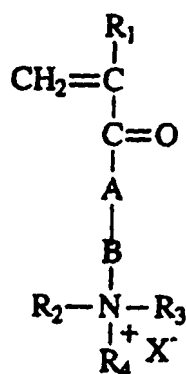
### Descripción detallada de formas de realización preferidas

Los polímeros catiónicos solubles en agua que se usan según esta invención son de alto peso molecular, es decir, con un peso molecular superior a  $1 \times 10^6$ , preferiblemente  $3 \times 10^6$  y normalmente por encima de  $5 \times 10^6$ .

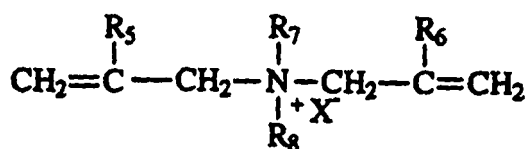
Como es bien sabido, los pesos moleculares de polímeros estructurados son extremadamente difíciles de determinar ya que hay una fracción de macromoléculas de peso molecular ultra-alto y topología a menudo no lineal. El peso molecular de esta fracción puede superar fácilmente  $100 \times 10^6$  y es difícil de cuantificar con la tecnología actual. En estas circunstancias, se determina el peso molecular de las cadenas primarias, es decir, formando el polímero en condiciones de polimerización similares pero en ausencia del agente ramificante o reticulante que da lugar a la estructura, usando procedimientos convencionales tales como difracción de la intensidad de la luz como se describe en "Polymer Characterization", Schrieder y Amat, Hansen Publishers (1989), págs. 53-62, o viscosidad intrínseca (calibrada con difracción de la intensidad de la luz) si se sabe que la muestra contiene sólo moléculas lineales y los coeficientes de conversión (viscosidad intrínseca a peso molecular) son conocidos. De esta forma, en esta memoria descriptiva, los valores de peso molecular de polímeros estructurados se refieren a los pesos moleculares de las cadenas primarias de los polímeros lineales equivalentes y en el presente documento se denomina "peso molecular de la cadena primaria".

Los polímeros de alto peso molecular catiónicos solubles en agua para su uso en el presente documento se forman por la polimerización de monómeros catiónicos etilénicamente insaturados, solos o con comonómeros. También se forman polímeros de alto peso molecular catiónicos solubles en agua o hinchables en agua polimerizando o copolimerizando monómeros no iónicos, por ejemplo, acrilamida, para formar polímeros no iónicos, por ejemplo, poli(acrilamida), y funcionalizando dichos polímeros no iónicos para impartir grupos catiónicos al polímero, preferiblemente grupos aminometil terciarios que pueden cuaternizarse.

Los monómeros catiónicos útiles en la práctica de esta invención incluyen cloruro de dialildimetilamonio, cloruro de acriloxietiltrimetilamonio, cloruro de metacriloxietiltrimetilamonio, compuestos de (alc)acrilato de dialquilaminoalquilo y sales cuaternarias de los mismos, tales como sal de cloruro de metilo de N,N-dimetilaminoetilmetacrilato, monómeros de N,N-dialquilaminoalquil(met)acrilamidas y sales y compuestos cuaternarios de los mismos, tales como N,N-dialquilaminoetilacrilamidas, cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, 1-metilacrililoil-4-metil piperazina y similares. Se prefieren monómeros de (alc)acrilato de dialquilaminoalquilo, y los más preferidos son cloruro de acrililoiloxietiltrimetilamonio y cloruro de metacrililoiloxietiltrimetilamonio. Los monómeros catiónicos son generalmente de las siguientes fórmulas:



en la que  $R_1$  es hidrógeno o metilo;  $R_2$  es alquilo inferior de  $C_1$  a  $C_4$ ;  $R_3$  es alquilo inferior de  $C_1$  a  $C_4$ ,  $R_4$  es hidrógeno, alquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ , arilo o hidroxietilo y  $R_2$  y  $R_3$  o  $R_2$  y  $R_4$  pueden combinarse para formar un anillo cíclico que contiene uno o más heteroátomos y  $X$  es la base conjugada de un ácido,  $A$  es oxígeno o  $-NR_1-$  en el que  $R_1$  es como se ha definido anteriormente y  $B$  es un grupo alquileo de  $C_1$  a  $C_{12}$ ; o



En la que  $R_5$  y  $R_8$  son hidrógeno o metilo,  $R_7$  es hidrógeno, alquilo de  $C_1$  a  $C_{12}$ , bencilo o hidroxietilo; y  $X$  se ha definido anteriormente.

Los monómeros no iónicos adecuados en la práctica de esta invención generalmente comprenden acrilamidas, metacrilamidas y N-alquilacrilamidas, tal como N-metilacrilamida; y N,N-dialquilacrilamidas, tales como N,N-dimetilacrilamida. Se prefieren acrilamida y metacrilamida. También pueden ser adecuadas pequeñas cantidades, es decir, 10% en moles o menos, basado en los moles totales de unidades recurrentes en el polímero, de monómeros no iónicos escasamente solubles tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilonitrilo, etc. y similares.

En esta invención se pueden emplear homopolímeros catiónicos que tienen unidades recurrentes de uno o más monómeros catiónicos. Preferiblemente se pueden copolimerizar uno o más monómeros no iónicos, por ejemplo acrilamida con uno o más monómeros catiónicos, por ejemplo cloruro de acrililoxietiltrimetilamonio, para producir copolímero catiónico. Preferiblemente, los copolímeros catiónicos están comprendidos por al menos aproximadamente 20% en moles de unidades recurrentes de monómero catiónico, basado en el número total de moles de unidades recurrentes en el polímero. En el presente documento, cuando se hace referencia al porcentaje en moles de unidades recurrentes en el copolímero, todos los porcentajes en moles están basados en el número total de moles de unidades recurrentes en el copolímero. Más preferiblemente, los copolímeros están comprendidos por al menos 25% en moles de unidades recurrentes de monómero catiónico, de la forma más preferida, los copolímeros están comprendidos por al menos 30% en moles de unidades recurrentes de monómero catiónico.

La carga catiónica también puede impartirse a un polímero funcionalizando unidades recurrentes no iónicas del polímero. Por ejemplo, se pueden hacer reaccionar unidades de acrilamida en el esqueleto del polímero con una cantidad eficaz de un formaldehído y una amina secundaria o un complejo de la misma de una forma en sí conocida para formar archilamidas de Mannich que tienen grupos aminometilo terciarios colgantes que son catiónicos a pH bajo, o los grupos aminometilo terciarios pueden cuaternizarse para formar grupos colgantes catiónicos siguiendo procedimientos conocidos para los expertos en la materia, véase por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 5037881, 4956399 y 4956400, que se incorporan mediante referencia al presente documento. Los formaldehídos útiles en la práctica de esta invención se seleccionan entre formaldehído, paraformaldehído, trioxano o formalina acuosa, etc. Las aminas secundarias útiles se seleccionan entre dimetilamina, metiletilamina, dietilamina, amilmetilamina, dibutilamina, dibencilamina, piperidina, morfolina, etanolmetilamina, dietanolamina o mezclas de las mismas. Se prefiere especialmente un procedimiento en el que el formaldehído comprende formalina y la amina secundaria comprende dimetilamina. También se contempla emplear un complejo de formaldehído metilamina tal como N,N-dimetilaminometanol.

El polímero de esqueleto que contiene los grupos no iónicos puede estar comprendido completamente por grupos no iónicos, o puede estar comprendido en parte por grupos no iónicos y en parte por grupos iónicos antes de la reacción de funcionalización que imparte los grupos catiónicos. Preferiblemente se polimeriza un polímero de emulsión o microemulsión de poli(acrilamida) de una forma conocida para formar un polímero precursor, sometido a condiciones

de reacción de Mannich, y, opcionalmente, cuaternizado, como en las patentes de EE.UU. números 5037881, 4956399 y 4956400. Preferiblemente, al menos aproximadamente el 20% en moles de las unidades recurrentes están cargadas catiónicamente. Más preferiblemente, al menos aproximadamente el 30% en moles de las unidades recurrentes están cargadas catiónicamente. La carga catiónica puede ser también preferiblemente hasta del 80% en moles de las unidades recurrentes catiónicas.

Los polímeros catiónicos particularmente preferidos para su uso en esta invención contienen unidades recurrentes de (met)acrilamida y al menos el 30% en moles de unidades de (alc)acrilato de dialquilamino cuaternizadas sobre la base de los moles totales de unidades recurrentes en el polímero.

De la forma más deseable, se usan copolímeros de acrilamida y cloruro de acrililoiloxietiltrimetilamonio, especialmente aquellos que contienen de 5-65% en moles de acrilamida.

Aunque no es para nada esencial, es conveniente que los polímeros sean de la misma composición química, dado que esto ayuda a evitar interacciones no deseadas entre los polímeros mezclados que podrían causar, por ejemplo inestabilidad. También por esta razón se prefiere que los polímeros se preparen en formulaciones similares, por ejemplo, con similares aceites, tensioactivos, tamaños de gota, etc., para asegurar una buena compatibilidad al mezclarse.

Es necesario que los polímeros que constituyan las mezclas tengan cierto carácter catiónico, típicamente del 20% en moles hasta la carga completa. Las mezclas se pueden hacer con polímeros con diferente carácter catiónico, para obtener una ionicidad que sea óptima para la aplicación.

Para formar un polímero estructurado, la polimerización previa de los monómeros se lleva a cabo generalmente en presencia de agente ramificante para formar un homopolímero o copolímero ramificado. El agente ramificante comprende generalmente compuestos que tienen al menos dos enlaces dobles o al menos un enlace doble y un grupo reactivo, o al menos dos grupos reactivos. Los agentes ramificantes polifuncionales deben tener al menos cierta solubilidad en agua. Los agentes ramificantes polifuncionales preferidos incluyen compuestos que contienen al menos dos dobles enlaces, por ejemplo metilénbisacrilamida, metilénbismetacrilamida, diacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, N-vinilacrilamida, divinilbenceno, sales de trialilamonio, N-metilalilacrilamida y similares. También se prefieren agentes ramificantes polifuncionales que contienen al menos un doble enlace y al menos un grupo reactivo, incluyendo acrilato de glicidilo, acroleína, metilolacrilamida y similares. Los agentes ramificantes polifuncionales que contienen al menos dos grupos reactivos incluyen aldehídos, tales como glioxal, compuestos diepoxi y epíclorhidrina y similares. La metilénbisacrilamida ("MBA") es a menudo un agente ramificante preferido. Otros agentes ramificantes que se pueden usar son diacrilato de tetra(etilenglicol), cloruro de amonio dimetilalilaminoetilacrilato, sales sódicas de ácido dialiloxiacético, dialiloxilamida, etoxilato triacrilato de trimetilolpropano, N-alilacrilamida y los agentes ramificantes descritos en la patente de EE.UU. número 4950725.

La concentración del agente ramificante dependerá del agente en cuestión y, por supuesto, del grado de estructura que se desea impartir. A modo ilustrativo, la concentración de MBA, un reticulante preferido, será usualmente de hasta 100 ppm, sobre la base del peso de monómeros, preferiblemente de hasta 500 ppm, pero con cloruro de dimetilalilaminoetilacrilato de amonio, la concentración puede ascender hasta 1000 ppm, sobre la base del peso de monómero, aunque usualmente es menor de 300 ppm.

Es necesario que los polímeros que se usan en el presente documento tengan el potencial de hidratarse completamente y no sedimenten en agua pura y consecuentemente la cantidad de agente ramificante usada no debe ser tan elevada como para que se desarrolle una estructura hasta el punto de que el polímero se haga insoluble en agua. Los polímeros se denominan por lo tanto en el presente documento "solubles en agua" aunque también se incluyen polímeros hinchables en agua en el alcance de la invención, siempre que se mantengan completamente hidratados y no sedimenten en agua pura.

La medida hasta la que se prefiere introducir estructura en los polímeros usados en el presente documento se discutirá con mayor detalle a continuación.

Si se desea, la polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un agente de transferencia de cadena. Estos ayudan a controlar la introducción del grado deseado de estructura en el polímero. Muchos de tales agentes de transferencia de cadena son conocidos para los expertos en la materia, incluyendo ácido láctico y alcoholes tales como alcohol isopropílico, mercaptanos tales como 2-mercaptoetanol, tioácidos, fosfitos tales como hidrofosfito de sodio y sulfitos. Son agentes de transferencia de cadena preferidos alcohol isopropílico y ácido láctico.

Si se usa, la cantidad de agente de transferencia de cadena empleada dependerá en parte del agente de transferencia de cadena particular seleccionado, dado que estos tienen diferentes eficiencias en el proceso de transferencia de cadena. En el caso del alcohol isopropílico, la concentración será típicamente de hasta 2% en peso del contenido total de monómero, mientras que con ácido láctico serán más usuales cantidades de hasta 1% en peso, a menudo menos del 0,4% en peso, por ejemplo de 0,2-0,3% en peso.

La polimerización se puede llevar a cabo usando técnicas convencionales de polimerización en emulsión inversa. Estas técnicas son ampliamente conocidas para los expertos en la materia. Por ejemplo, los procedimientos de polimerización en emulsión generalmente implican la preparación de dos fases como se describe en la patente de EE.UU.

número 3284393. La fase acuosa está comprendida por el monómero o monómeros, agente ramificante, si está presente, y agente de transferencia de cadena, si está presente, disueltos en agua desionizada y otros aditivos bien conocidos para aquellos expertos en la materia, tales como estabilizantes y ajustadores del pH según se requiera. La fase oleosa usualmente comprende una solución hidrocarbonada insoluble en agua de tensioactivo(s). La fase acuosa y la fase oleosa se mezclan y se homogeneizan en un aparato convencional para formar una emulsión, se purgan con gas inerte o se desoxigenan de otra forma y luego se inicia la polimerización de la forma usual.

Se puede usar cualquier aditivo convencional con fines de estabilización. Los aditivos adecuados incluyen sulfito de amonio, ácido etilendiaminotetraacético (sal disódica) y dietilentriaminopentaacetato (sal pentasódica). Véase Modern Plastics Encyclopedia/88, McGraw Hill, octubre de 1987, págs. 147-8.

Se puede emplear cualquier iniciador convencional para iniciar la polimerización, incluyendo térmicos, redox y radiación ultravioleta. Son adecuados para su uso en esta invención azobisisobutironitrilo, sulfito sódico, metabisulfito sódico, diclorhidrato de 2,2-azobis(2-metil-2-amidinopropano), persulfato de amonio, sulfato ferroso de amonio hexahidratado y peróxidos orgánicos y similares.

Como se ha mencionado anteriormente en el presente documento, la presente invención se basa en el descubrimiento de que se pueden obtener floculantes poliméricos con rendimiento de deshidratación mejorado mezclando un polímero estructurado, catiónico, de alto peso molecular soluble en agua con un polímero menos estructurado, a veces preferiblemente lineal, catiónico, de alto peso molecular, soluble en agua.

Más particularmente, se ha descubierto que se obtiene el rendimiento de deshidratación mejorado cuando se forma una mezcla de polímeros cuyo valor de sedimentación es menor de 10% cuando se mide en NaCl 0,001 M y cuyo valor de sedimentación es 10% o mayor cuando se mide en NaCl 1 M.

En esta invención, se determina un valor de sedimentación en primer lugar aislando una muestra de polímero precipitando la emulsión de polímero o solución de polímero en un disolvente orgánico, por ejemplo acetona, que también elimina sustancias que absorben ultravioleta (UV), por ejemplo, tensioactivos, después recogiendo y secando el polímero. Entonces se prepara una solución del polímero agitando el polímero aislado en agua desionizada hasta que se disuelve o forma una composición homogénea y añadiendo solución de NaCl para dar una solución de polímero que tiene una concentración de polímero de 0,05% y una concentración de NaCl de (a) 0,001 M y (b) 1 M. En el caso de copolímeros de acrilamida y ésteres catiónicos, el pH de la solución se debe ajustar en el intervalo de pH 3-4 usando un ácido mineral tal como ácido clorhídrico para evitar la reacción química entre grupos de acrilamida y ésteres catiónicos adyacentes (véase Draney y col., "Polymer Preprints", 31(2), 500 (1990), que en condiciones de pH 7-8 pueden conducir a una fase sedimentable, cuya presencia puede causar una falsa lectura en la determinación de valores de sedimentación. Parte de la solución de polímero se centrifuga entonces durante aproximadamente 60 minutos a aproximadamente 18.000 x G (gravedad) y 22°C y se mide la absorbancia a 215 nanómetros (nm) de la parte no centrifugada y del sobrenadante de la parte centrifugada. El valor de sedimentación es igual a  $\Delta\Delta A/\Delta A$ , lo que es igual a  $[\Delta A (\text{no centrifugada}) - \Delta A (\text{centrifugada})]/\Delta A (\text{no centrifugada})$ , donde  $\Delta A = A (\text{solución de polímero}) - A (\text{solución salina})$  y A es la absorbancia medida a 215 nm. Una centrifuga conveniente es una centrifuga Labnet ZK380 con un giro de rotor de ángulo fijo a 13.000 rpm y una temperatura de 22°C. Las mediciones de absorbancia de UV se pueden realizar usando un detector de UV de flujo continuo (ABI modelo 875A), conduciendo las soluciones a través del detector usando una bomba de jeringa Harvard en un modo de retirada a aproximadamente 0,5 mililitros por minuto. Otros tipos de equipamiento sustancialmente equivalentes al usado en el presente documento son bien conocidos para los expertos en la materia.

Como ya se ha mencionado, el valor de sedimentación es una medida del valor de "estructura" que está presente en un polímero. El término "estructura" se usa en el presente documento para hacer referencia al patrón topológico básico de unión de la cadena macromolecular. Un polímero estructurado, como se usa en el presente documento, contiene al menos una cantidad estadísticamente significativa de cadenas macromoleculares que tienen al menos algunas características topológicas no lineales, tales como puntos ramificados, reticulación o microrredes. También en el sentido usado en el presente documento, los polímeros estructurados no contienen ninguna fase de gel macroscópica apreciable.

Ahora, en una solución salina, los volúmenes ocupados por polielectrolitos (es decir, polímeros iónicos) tienden a contraerse a medida que aumenta la salinidad. La fracción estructurada de las macromoléculas (predominantemente las fases que presentan microrredes y ramificadas de mayor peso molecular) ya no es capaz de resistir la sedimentación en un campo centrífugo. En este ensayo, por lo tanto, los polímeros lineales, incluso de peso molecular muy alto, por ejemplo de  $5 \times 10^6$  a  $20 \times 10^6$  no mostrarán pérdida de absorbancia de UV (valor de sedimentación = 0%) a lo largo de todo el intervalo de salinidad, mientras que los polímeros estructurados sedimentarán hasta una medida dependiendo tanto del grado de estructuración presente en la macromolécula como de la concentración de sal en la solución, y por lo tanto exhibirán un valor de sedimentación positivo incluso con cierta salinidad.

De acuerdo con esta invención, los inventores han descubierto que las mezclas de polímeros que proporcionan el mejor rendimiento de deshidratación son aquellas que no exhiben valor de sedimentación o sólo muy bajo (menor del 10%) a baja salinidad, es decir, a NaCl 0,001 M, pero un valor de sedimentación sustancial, es decir, por encima del 10% en NaCl 1 M. De esta forma, la presente invención se puede contemplar como el descubrimiento de que se puede asegurar un rendimiento de deshidratación superior diseñando una mezcla de polímeros que tenga una relación

seleccionada de componentes lineales a ramificados evitando a su vez la presencia de componentes más altamente reticulados, es decir, aquellos componentes que sedimentarían incluso a bajas salinidades.

Las formas de realización preferidas de esta invención usan un polímero moderadamente estructurada como asociado de mezcla con el mayor grado de estructuración, dado que altos grados de estructuración dan como resultado una fracción ineficaz en la muestra de polímero, es decir, la fracción que sedimenta en NaCl 0,001 M, lo cual sólo aumenta la dosis sin ningún beneficio añadido.

Como el otro asociado de mezcla se prefiere usar un polímero lineal o ligeramente estructurado.

De acuerdo con esto, las mezclas de polímeros preferidas de esta invención tienen un valor de sedimentación de menos de 5% cuando se miden en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 20% o superior cuando se miden en NaCl 1 M y más preferiblemente un valor de sedimentación de esencialmente cero cuando se miden en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 40% o superior cuando se miden en NaCl 1 M.

Las mezclas de polímeros de esta invención se pueden formar y usar en una variedad de diferentes formas. En particular se pueden formar mezclando físicamente emulsiones de agua en aceite preparadas por separado de los polímeros más estructurados y menos estructurados o lineales, y las emulsiones mezcladas resultantes que contienen la mezcla de polímeros se pueden usar como tal en aplicaciones de deshidratación o la mezcla se puede secar usando técnicas convencionales para recuperar la mezcla de polímeros en forma sólida. Es importante que las emulsiones se deben mezclar a conciencia. Para asegurar una buena compatibilidad de las emulsiones mezcladas, es ventajoso si las emulsiones que se están mezclando están hechas a partir de formulaciones similares, por ejemplo, aceites, tensioactivos, etc. No obstante, si se requiere se pueden añadir agentes estabilizantes tales como tensioactivos adicionales, polímeros solubles en aceite para espesar la fase continua, ajustadores del pH (ácidos, bases, tampones) y secuestrantes de radicales libres, en el momento de la mezcla de las emulsiones, para aumentar la estabilidad de la mezcla frente a la separación de fases y la degradación química.

En una modificación de este procedimiento, la mezcla de los polímeros se realiza antes de que se haya completado la reacción de polimerización que forma los polímeros más estructurados y lineales o menos estructurados, respectivamente. Más particularmente la mezcla de las emulsiones de polímeros se efectúa en un estadio en el que las reacciones de polimerización son capaces de proceder a su terminación en la mezcla resultante de forma sustancialmente independiente entre sí, es decir, cuando la transferencia entre las gotas de agente reticulante ya no es posible. A continuación de la etapa de mezclado, se permite que las reacciones de polimerización terminen, formándose por ello la mezcla final de polímeros *in situ*.

También es posible formar una mezcla de polímeros de esta invención sometiendo a al menos una de las emulsiones que contienen polímero a condiciones de ruptura y después de ello efectuando la mezcla para formar una mezcla de polímeros en solución acuosa. Una solución acuosa de la mezcla de polímeros también puede formarse disolviendo, dispersando o suspendiendo una mezcla de polímeros sólida, recuperada a partir de las emulsiones mezcladas por secado, en agua o mezclando las soluciones de polímeros secos previamente disueltos. De forma similar, este procedimiento se puede usar para formar una solución o suspensión de la mezcla de polímeros en un líquido no acuoso que no resultará perjudicial para el procedimiento de deshidratación general en el que se va a usar la mezcla de polímeros, por ejemplo un líquido orgánico polar tal como alcoholes, glicoles, cetonas, aldehídos, éteres, ésteres, etc.

También se pueden formar mezclas de polímeros sólidos mezclando las emulsiones previamente secadas del polímero más altamente estructurado y del polímero menos estructurado o lineal, respectivamente.

Independientemente del procedimiento que se emplee para formar la mezcla de polímeros en emulsión, solución, dispersión o forma sólida, resulta crítico que las cantidades de los componentes de mezcla sean tales que formen una mezcla que tenga los valores de sedimentación en soluciones diluidas y concentradas, respectivamente, que se han descrito anteriormente. Dentro de ese parámetro operacional general, no obstante, es posible por medio de la invención adaptar a medida una mezcla de polímeros para alcanzar un nivel de rendimiento de deshidratación dado para cada aplicación, teniendo presente que no se requiere siempre la máxima tasa de drenaje y que en algunos casos, el rendimiento de deshidratación óptimo puede ser un consenso entre, por así decirlo, la tasa de drenaje alcanzada y la dosificación requerida para alcanzar esa tasa de drenaje. Tal consenso es fácil de alcanzar en esta invención, dado que todo lo que se requiere es generar datos de rendimiento usando polímero más estructurado y polímero menos estructurado o lineal y luego, sobre la base de estos datos, y posiblemente también de datos de mezclas de polímeros de ensayo en diferentes relaciones de mezcla, adaptar a la medida una mezcla en la relación de mezcla apropiada para alcanzar el equilibrio deseado entre dosis y rendimiento de deshidratación.

Por ejemplo, los inventores han desarrollado el siguiente procedimiento de laboratorio para obtener curvas de laboratorio de drenaje - dosis para el tratamiento de un lodo, por ejemplo, lodo residual activo por mediante mezclas de polímeros en forma de emulsión y que pueden usarse después para determinar la relación de mezcla óptima para el lodo que se va a deshidratar.

El lodo se obtiene a partir de la planta de tratamiento de residuos y se deja espesar por sedimentación por gravedad durante toda la noche. El sobrenadante se elimina por decantación y la mezcla se conserva con refrigeración hasta que esté preparada para el ensayo. Antes del ensayo, la muestra se deja templarse a temperatura ambiente. Una muestra

de lodo de más de cuatro días de antigüedad se descarta. La emulsión de polímero que se va a ensayar se rompe en agua del grifo a una concentración de polímero de 0,2% en peso usando una mezcladora de mano Braun durante aproximadamente 15 segundos. La solución madre de polímero se deja envejecer entonces durante aproximadamente 30 minutos antes de su uso.

Se pesan muestras del lodo (200 g) en contenedores cuadrados. A continuación se inyectan alícuotas de diferentes volúmenes de la solución madre de polímero en cada uno de los contenedores cuadrados que contienen las mezclas de lodo y los contenidos se mezclan entonces durante 5 segundos usando una mezcladora suspendida de velocidad controlada a 1000 rpm ajustada con un agitador de hoja plana cuyas hojas casi abarcan la anchura del contenedor. Se escoge un número suficiente, normalmente 4-6 dosis de polímeros para capturar todas las características de las curvas de dosis-rendimiento. Una vez que se ha acondicionado el lodo con el polímero de esta forma, el lodo acondicionado se vierte inmediatamente en un embudo ajustado con una pantalla de malla. El filtrado drena a través de la pantalla en una rompedora posicionada sobre una balanza que transfiere datos a una hoja de cálculo informatizada. Los datos registrados son los volúmenes de filtrado recogidos después de, por ejemplo, 10 segundos.

Al llevar a cabo el ensayo para determinar la relación de mezcla óptima, las mezclas de polímeros se ensayan frente a un control "terminal superior" y un control "terminal inferior", dado que las características del lodo activo residual varían día a día, incluso a partir de la misma planta. El control terminal inferior es típicamente un copolímero AMD-Q9 ligeramente estructurado, mientras que el control terminal superior es típicamente un copolímero AMD-Q9 moderadamente estructurado. Los controles terminales altos/bajos pueden ser, pero no es necesario que lo sea, los polímeros que se pretendan mezclar entre sí.

Por supuesto, cuando se gana experiencia usando mezclas de polímeros de esta invención se hará posible a menudo para el operario experto determinar la relación de mezcla apropiada con suficiente precisión sin tener que generar curvas de rendimiento-dosis a diario.

Aunque normalmente es posible obtener un nivel de rendimiento de deshidratación deseado mezclando dos polímeros, es decir, polímero más estructurado con un polímero lineal o menos estructurado, entra en el alcance de la presente invención mezclar más de dos polímeros, por ejemplo tres, cuatro o incluso más polímeros, cada uno con diferentes grados de estructura, para obtener un floculante con características deseadas de forma precisa.

Como se ha descrito previamente, la relación de mezcla entre los componentes poliméricos se determina mediante las propiedades de la mezcla antes que por cualquier relación ponderal predeterminada. No obstante, como cuestión práctica, los inventores normalmente encuentran que el intervalo de relaciones ponderales para las mezclas de un polímero más estructurado con un polímero lineal o menos estructurado es de 90:10 a 10:90, y que en muchos casos el polímero más estructurado forma más del 50% en peso de la mezcla.

El procedimiento de floculación y deshidratación de esta invención, para liberar agua a partir de una dispersión de sólidos en suspensión, se lleva a cabo generalmente añadiendo la mezcla de polímeros en solución o directamente como una emulsión a los sólidos en suspensión, mezclando los sólidos en suspensión y el polímero para flocular los sólidos y después deshidratando, preferentemente usando un aparato de deshidratación convencional, por ejemplo, centrífuga, prensa de bandas, prensa pistón, filtros, etc. para eliminar agua de la suspensión.

Sin embargo también es posible efectuar la deshidratación añadiendo el polímero más altamente estructurado y el polímero lineal o menos altamente estructurado por separado a la dispersión de sólidos en suspensión que se va a deshidratar para formar la mezcla de polímeros deseada en los propios sólidos en suspensión. En esta forma de realización, los polímeros se añaden sustancialmente de forma simultánea para permitir que se forme la mezcla de polímeros *in situ* antes de que los polímeros se absorban a los sólidos en suspensión en una medida significativa.

Las mezclas de polímeros de esta invención son útiles para facilitar un amplio intervalo de separaciones de sólidos/líquidos, incluyendo lodos industriales, deshidratación de sólidos en suspensión en aplicaciones de tratamiento de aguas residuales, para el drenaje de suspensiones celulósicas tales como las que se encuentran en la producción de papel, y para la decantación de varias suspensiones inorgánicas, por ejemplo en el procesamiento de cerámica.

No obstante, las mezclas de esta invención son particularmente adecuadas para deshidratar lodo, particularmente lodo que comprende suspensiones biológicamente tratadas. Generalmente, el lodo es cualquier masa espesa viscosa, normalmente un sedimento o producto residual filtrado. El lodo activo residual se refiere a lodo que ha sido sometido a tratamiento aeróbico, crecimiento en suspensión y biológica usando las reacciones metabólicas de microorganismos para producir un efluente de alta calidad convirtiendo y eliminando sustancias que tienen una alta demanda de oxígeno. Este procedimiento para producir lodo activo residual reduce la concentración de contaminantes disueltos, particulados y coloidales orgánicos en el agua residual. Adicionalmente, este procedimiento también reduce la concentración de amoníaco en el agua residual (nitrificación). El amoníaco es un contaminante inorgánico tóxico para los organismos acuáticos a altas concentraciones y ejerce una demanda de oxígeno en el agua receptora.

La aireación prolongada es un procedimiento de lodo activo residual que retiene el agua residual en el tanque de aireación durante 18 horas o más y opera en un medio que priva a los microorganismos de suficiente alimento para

mantener a todos. Los microorganismos por lo tanto compiten activamente por el suministro de alimento limitado e incluso usan su propia masa celular como alimento. Esta situación altamente competitiva da como resultado un efluente altamente tratado con baja producción de lodo. Véase Operation of Municipal Wastewater Treatment Plants, Manual of Practice, MOP 11, volumen 11, 1990, págs. 418-419 y 501-516. Como se usa en el presente documento, lodo de aireación prolongada se refiere a lodo activo residual que ha sido sometido a las condiciones de aireación prolongada. Como alternativa, para los propósitos de esta invención, lodo de aireación prolongada se refiere a un lodo que tiene características químicas y/o físicas similares típicamente asociadas con lodo activo residual de aireación prolongada.

Un aspecto importante de la presente invención por lo tanto se refiere a un procedimiento para la deshidratación de lodo, más preferiblemente lodo activo residual y de la forma más preferida, lodo de aireación prolongada.

La dosis óptima de las mezclas de polímeros puede determinarse mediante experimentación rutinaria, bien conocida para los expertos en la materia. Como ya se ha indicado, se ha descubierto que las mezclas de polímeros de la presente invención proporcionan, para un nivel de dosificación dado, una capacidad de deshidratación que es mayor que la que se puede alcanzar a esa dosis para los componentes de la mezcla individualmente. Esto es una ventaja técnica importante de la presente invención.

Además, las mezclas de polímeros de esta invención son capaces de operar a lo largo de amplios intervalos de dosis, típicos de polímeros estructurados. Esta propiedad puede contribuir a un procedimiento de tratamiento de agua más robusto.

También hay importantes ventajas de fabricación en la producción de floculantes poliméricos mezclando polímeros individuales como se enseña en esta invención. Por ejemplo, pequeñas desviaciones en la concentración de agente reticulante o cambios en los reactivos de partida (por ejemplo, tensioactivos, monómeros) o condiciones de procesamiento (por ejemplo, mezclado, temperatura, perfiles, tasas de iniciación) pueden afectar al grado de estructura que se obtiene en el procedimiento de polimerización de forma bastante crítica. De acuerdo con esto, puede ser difícil producir un polímero estructurado de calidad consistente. Este problema se evita en la presente invención, dado que son las características de estructura de las mezclas de polímeros finales según se determinan mediante sus valores de sedimentación, y no el grado de estructura de los componentes poliméricos individuales en sí, las que son importantes. Por lo tanto, cualquier desviación del nivel de estructura pretendido que resulta del procedimiento de polimerización puede ser compensado en el procedimiento de mezcla.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. No se deben considerar como limitantes de las reivindicaciones de ninguna forma.

En cada uno de los ejemplos 1-6, los copolímeros catiónicos que se prepararon fueron de alto peso molecular, es decir, tenían un peso molecular mayor de  $5 \times 10^6$ , según se determina a partir de la viscosidad de una solución al 0,1% de polímero original no estructurado en una solución de NaCl 1 M (habiéndose establecido previamente la correlación de esta viscosidad en solución y el peso molecular a partir de mediadas de dispersión de la intensidad de la luz).

#### Ejemplo 1

##### *Preparación de una emulsión de copolímero estructurado AMD-AETAC*

Este ejemplo describe la preparación de un copolímero catiónico estructurado de acrilamida (AMD) (60% en moles) y acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo (AETAC) (40% en moles) como una emulsión inversa utilizando N,N'-metilenbisacrilamida como agente reticulante e isopropanol como agente de transferencia de cadena.

Se preparó una fase acuosa mezclando los siguientes ingredientes:

## ES 2 281 166 T3

|    |                                                                                              |                 |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
|    | <b>Acrilamida (solución acuosa al 50%)</b>                                                   | <b>210,00</b>   |
|    |                                                                                              | <b>gramos</b>   |
| 5  | <b>Acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo (solución al 80%)</b> | <b>238,74</b>   |
| 10 | <b>Agua desionizada</b>                                                                      | <b>120,00</b>   |
|    | <b>Ácido cítrico (anhidro)</b>                                                               | <b>17,76</b>    |
|    | <b>Ácido pentaacético de dietilentriamina, sal pentasódica (40%)</b>                         | <b>0,74</b>     |
| 15 | <b>Isopropanol</b>                                                                           | <b>2,16*</b>    |
|    | <b>N,N'-metilenbisacrilamida</b>                                                             | <b>0,0030**</b> |
|    | <b>Bromato de sodio</b>                                                                      | <b>0,015</b>    |

---

**\* equivalente a 0,73% en peso basado en monómero**

**\*\* equivalente a 10 ppm basado en monómero**

---

El pH se ajustó a 3,5 usando 2,30 gramos de amoníaco acuoso al 29%, luego se añadió agua desionizada para llevar el peso total hasta 612,00 gramos.

Se preparó una fase oleosa añadiendo 11,13 gramos de monooleato de sorbitano y, como segundo tensioactivo, 10,29 gramos de una mezcla de un alcohol lineal etoxilado (Alfonix 1412-7 - Vista Chemical) a 148,58 gramos de disolvente parafínico (Escaid 110, Exxon). La fase acuosa se añadió a la fase oleosa con mezcla, la emulsión en bruto se homogeneizó a 4800 rpm durante 20 segundos usando un mezclador-emulsificador Ross 100L con un cabezal rasurado. La emulsión de monómero se transfirió a un matraz de reacción con camisa de un litro con deflectores y un agitador de paleta de teflón, tubo de inmersión de gas, línea de ventilación y termómetro, la rompedora usada para formar la emulsión se aclaró con 10 gramos de aceite y esto se añadió también al matraz de resina. La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno durante 30-40 minutos.

La polimerización se inició a 24°C usando dióxido de azufre gaseoso (4000 ppm en nitrógeno) a un caudal de 6-10 cc/minuto y se dejó reaccionar exotérmicamente a 40°C durante un periodo de 35 minutos. El caudal de dióxido de azufre se aumentó gradualmente a 16 cc/minuto durante un periodo de 20 minutos mientras se mantenía la temperatura del reactor entre 40-42°C haciendo circular agua a través de la camisa del reactor. Se mantuvo entonces una temperatura de 40-42°C a lo largo del resto de la reacción que se llevó a cabo a lo largo de otras 3,5 horas adicionales.

Tras completarse la polimerización, se desconectaron el nitrógeno y el dióxido de azufre. Se añadieron 8,0 gramos de Alfonix 1412-7 (tensioactivo de ruptura) a lo largo de un periodo de 15 minutos, se dejó mezclar la emulsión durante 40-90 minutos y se enfrió a temperatura ambiente.

Las propiedades del copolímero resultante se muestran en la tabla I a continuación.

### Ejemplos 2-6

Siguiendo el procedimiento general descrito en el ejemplo 1, se prepararon otros copolímeros de AMD y AETAC, con diferentes cantidades relativas de los comonómeros y diferentes cantidades del agente reticulante MBA, o sin ningún agente reticulante. La composición y propiedades de los copolímeros resultantes lineales (ejemplos 5 y 6) o estructurados (ejemplos 2-4) catiónicos se presentan en la tabla I a continuación.

TABLA I

| Ejemplo<br>nº | % en moles de<br>AETAC en el<br>copolímero | % en moles de<br>agente de<br>transferencia (%)<br>en peso) | Agente<br>reticulante | SV<br>(cps) | SED en<br>NaCl<br>0,001 M | SED<br>en<br>NaCl<br>1,0 M |
|---------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------|-------------|---------------------------|----------------------------|
| 1             | 40                                         | IPA 0,73%                                                   | MBA 10<br>ppm         | 3,0         | 2                         | 18                         |
| 2             | 35                                         | LA 0,3%                                                     | MBA 20<br>ppm         | 1,9         | 0                         | 40                         |
| 3             | 55                                         | IPA 0,52%                                                   | MBA 8<br>ppm          | 3,0         | 0                         | 24                         |
| 4             | 55                                         | LA 0,2%                                                     | MBA 30<br>ppm         | 1,7         | 7                         | 63                         |
| 5             | 40                                         | IPA 0,64%                                                   | Ninguno               | 3,5         | 0                         | 0                          |
| 6             | 55                                         | IPA 0,5%                                                    | Ninguno               | 3,2         | 0                         | 1                          |

Las abreviaturas usadas en la tabla I son las siguientes:

AETAC = Acrilato de dimetilaminoetilo, sal cuaternaria de cloruro de metilo

IPA = Isopropanol

LA = Ácido láctico

MBA = N,N'-metilenbisacrilamida

SV = viscosidad patrón

SED = valor de sedimentación

Los valores de viscosidad patrón (SV) fueron medidos como una solución de polímero al 0,1% en peso en NaCl 1 M a 25°C usando un viscosímetro Brookfield con un adaptador UL y un husillo nº 00 a 60 rpm.

Los valores de sedimentación fueron medidos tanto en NaCl 0,001 M y NaCl 1,0 por el procedimiento descrito anteriormente en el presente documento.

Ejemplos 7-12

*Preparación de mezclas de polímeros lineales o menos estructurados y polímeros más altamente estructurados*

Usando las emulsiones de polímeros de los ejemplos 1-6, se prepararon seis mezclas de polímeros mezclando mecánicamente las emulsiones.

El mezclado se realizó pesando la cantidad apropiada de las emulsiones de polímeros que se iban a mezclar en una botella de vidrio, asegurándose de que aproximadamente  $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{3}$  de la botella permanecía vacío para permitir un mezclado apropiado. La botella tapada se hizo rodar durante aproximadamente una hora para asegurar un mezclado exhaustivo, lo que se verificó visualmente.

## ES 2 281 166 T3

La composición y valores de SED de las mezclas resultantes se muestran en la tabla II a continuación.

TABLA II

| Ejemplo<br>nº                | Tipo de mezcla<br>Componente 1 /<br>Componente " | Componente<br>Polímero 1 | Componente<br>Polímero 2 | SED<br>en<br>NaCl<br>0,001 | SED<br>en<br>NaCl<br>1,0 M |
|------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 7                            | estructurado/estructurado                        | Ej. 4 al 50%<br>en peso  | Ej. 3 al 50%<br>en peso  | 4                          | 44                         |
| 8                            | estructurado/estructurado                        | Ej. 4 al 70%<br>en peso  | Ej. 3 al 30%<br>en peso  | 5                          | 51                         |
| 9                            | estructurado/lineal                              | Ej. 4 al 90%<br>en peso  | Ej. 6 al 10%<br>en peso  | 6                          | 57                         |
| 10                           | estructurado/estructurado                        | Ej. 2 al 50%<br>en peso  | Ej. 3 al 50%<br>en peso  | 0                          | 32                         |
| 11                           | estructurado/estructurado                        | Ej. 2 al 90%<br>en peso  | Ej. 3 al 10%<br>en peso  | 0                          | 38                         |
| 12                           | estructurado/lineal                              | Ej. 2 al 50%<br>en peso  | Ej. 5 al 50%<br>en peso  | 0                          | 22                         |
| SED = Valor de sedimentación |                                                  |                          |                          |                            |                            |

### *Evaluación de las características de deshidratación de polímeros y mezclas de polímeros*

Se evaluaron las características de dosis-rendimiento para los polímeros de los ejemplos 1-6 y las mezclas de polímeros de los ejemplos 7-12 sobre lodo activo residual. El protocolo de ensayo fue el siguiente:

#### *Protocolo de ensayo*

Se pesan 200 gramos de lodo activo residual ( $\approx 1,5-2\%$  en peso de sólidos) en contenedores cuadrados. Si fuese necesario, el lodo se espesa por gravedad dejando sedimentar durante toda la noche y el sobrenadante se elimina por decantación. El contenido en sólidos se comprueba gravimétricamente usando un horno microondas CEM. El lodo se almacena con refrigeración y se deja templar hasta la temperatura ambiente antes del ensayo. Las muestras de lodo activo residual de más de aproximadamente 4 días de antigüedad son descartadas.

La emulsión de polímero que se va a ensayar se rompe en agua del grifo a una concentración de polímero de 0,2% en peso usando una mezcladora de mano Braun durante aproximadamente 15 segundos. La solución madre de polímero se deja envejecer entonces durante aproximadamente 30 minutos antes de su uso. Se inyectan alícuotas de diferentes volúmenes de esta solución madre de polímero en cada uno de los contenedores cuadrados que contienen el lodo y los contenidos se mezclan entonces durante 5 segundos usando una mezcladora suspendida de velocidad controlada a 1000 rpm ajustada con un agitador de hoja plana cuyas hojas casi abarcan la anchura del contenedor. Se escoge un número suficiente de dosis de polímeros para capturar todas las características de las curvas de dosis-rendimiento, típicamente, 4-6 puntos.

Una vez que se ha acondicionado el lodo con el polímero de esta forma, el lodo acondicionado se vierte inmediatamente en un embudo ajustado con una pantalla de malla. El filtrado drena a través de la pantalla en una rompedora posicionada sobre una balanza que transfiere datos a una hoja de cálculo informatizada. Se registra el volumen de filtrado recogido después de 10 segundos.

## ES 2 281 166 T3

Cada día del ensayo se incluyen un control terminal superior y un control terminal inferior con el conjunto de datos para normalizar las variaciones diarias en el lodo.

Las curvas de dosis-rendimiento que se obtuvieron se muestran en las figuras 1-5 de los dibujos adjuntos:

Se generaron curvas de dosis-rendimiento, medidas como tasas de deshidratación a varias dosificaciones de lodo activo residual para la mayoría de los ejemplos en el presente documento. Los datos para cada uno de los ejemplos ensayados se detallan a continuación,

dosis: n° DT real = libras de polímero reales/tonelada seca de lodo (kg de polímero reales/2000 kg de lodo)

DR: tasa de drenaje (mililitros de filtrado recogidos en 10 segundos).

Ejemplo 1

| n° DT<br>real | DR ml / 10<br>segundos |
|---------------|------------------------|
| 7,8           | 66                     |
| 9,8           | 84                     |
| 11,8          | 80                     |
| 12,7          | 77                     |
| 14,7          | 71                     |

Ejemplo 2

| n° DT<br>real | DR ml / 10<br>segundos |
|---------------|------------------------|
| 11,1          | 59                     |
| 13,8          | 113                    |
| 14,7          | 118                    |
| 15,7          | 140                    |
| 22,1          | 123                    |

## ES 2 281 166 T3

### Ejemplo 3

| nº<br>real | DT | DR ml / 10<br>segundos |
|------------|----|------------------------|
| 4,7        |    | 52                     |
| 7,1        |    | 79                     |
| 9,5        |    | 93                     |
| 11,8       |    | 93                     |
| 16,6       |    | 77                     |

### Ejemplo 4

| nº<br>real | DT | DR ml / 10<br>segundos |
|------------|----|------------------------|
| 9,5        |    | 87                     |
| 13,0       |    | 129                    |
| 14,2       |    | 150                    |
| 16,6       |    | 150                    |
| 23,7       |    | 140                    |

### Ejemplo 6

| nº<br>real | DT | DR ml / 10<br>segundos |
|------------|----|------------------------|
| 4,7        |    | 64                     |
| 5,9        |    | 74                     |
| 7,1        |    | 80                     |
| 8,3        |    | 74                     |
| 11,8       |    | 67                     |

## ES 2 281 166 T3

### Ejemplo 7

| nº<br>real | DT | DR  | ml | / | 10 |
|------------|----|-----|----|---|----|
| 7,1        |    | 84  |    |   |    |
| 9,5        |    | 121 |    |   |    |
| 11,8       |    | 126 |    |   |    |
| 13,0       |    | 119 |    |   |    |
| 16,6       |    | 117 |    |   |    |

### Ejemplo 8

| nº<br>real | DT | DR  | ml | / | 10 |
|------------|----|-----|----|---|----|
| 7,8        |    | 78  |    |   |    |
| 10,0       |    | 115 |    |   |    |
| 12,2       |    | 118 |    |   |    |
| 14,4       |    | 122 |    |   |    |
| 16,7       |    | 121 |    |   |    |

### Ejemplo 9

| nº<br>real | DT | DR  | ml | / | 10 |
|------------|----|-----|----|---|----|
| 9,5        |    | 99  |    |   |    |
| 11,8       |    | 146 |    |   |    |
| 14,2       |    | 150 |    |   |    |
| 16,6       |    | 154 |    |   |    |
| 23,7       |    | 158 |    |   |    |
| 28,4       |    | 159 |    |   |    |

Ejemplo 10

| nº<br>real | DT | DR ml / 10<br>segundos |
|------------|----|------------------------|
| 8,3        |    | 76                     |
| 10,1       |    | 111                    |
| 11,1       |    | 108                    |
| 12,9       |    | 103                    |
| 13,8       |    | 91                     |
| 14,7       |    | 91                     |

Ejemplo 11

| nº<br>real | DT | DR ml / 10<br>segundos |
|------------|----|------------------------|
| 11,1       |    | 81                     |
| 12,9       |    | 119                    |
| 13,8       |    | 129                    |
| 18,4       |    | 118                    |
| 22,1       |    | 113                    |

Ejemplo 12

| nº<br>real | DT | DR ml / 10<br>segundos |
|------------|----|------------------------|
| 8,8        |    | 90                     |
| 9,8        |    | 99                     |
| 12,7       |    | 102                    |
| 15,7       |    | 103                    |
| 19,6       |    | 89                     |

Figura 1

Este dibujo muestra curvas de dosis rendimiento para dos polímeros y una mezcla, concretamente:

(i) el polímero ligeramente estructurado del ejemplo 3;

(ii) el polímero más altamente estructurado del ejemplo 4 y

(iii) la mezcla 50/50 de los polímeros de los ejemplos 3 y 4 preparada en el ejemplo 7.

Todos estos polímeros tienen la misma carga catiónica, es decir, todos ellos contienen 55% en moles de AETAC.

Como era de esperar, el polímero ligeramente estructurado del ejemplo 3 da una tasa de deshidratación más lenta que el polímero más altamente estructurado del ejemplo 4.

Sorprendentemente, sin embargo, la mezcla de los dos polímeros estructurados tiene una dosis de floculación óptima, es decir, la dosis mínima la que se consigue sustancialmente la mayor tasa de drenaje, lo cual es significativamente inferior a la del polímero más altamente estructurado del ejemplo 4. De esta forma, la mezcla alcanza una tasa de drenaje de aproximadamente 120 ml/10 segundos a una dosificación de sólo más de 9 libras de polímero (reales) por tonelada seca de lodo (la base sobre la cual se notifican todas las dosificaciones en el presente documento) (9 kg de polímero por 2000 kg de lodo seco) mientras que para alcanzar esta tasa de drenaje con el polímero más estructurado del ejemplo 4 se requiere una dosificación de sólo más de 12 libras/tonelada (12 kg/2000 kg). Esto es una reducción significativa en uso de floculante para la mezcla de polímeros frente al polímero individual usado por sí mismo.

La fig. 1 (y de hecho las figs. 2-5 también) muestran cómo una mezcla de polímeros de esta invención se puede adaptar a medida para cumplir con características de rendimiento definidas. En conjunción con esto, aunque generalmente se prefieren altas tasas de drenaje, en muchos casos en la industria sólo es necesario que se supere un cierto umbral de drenaje. Por consiguiente, el producto comercial más valioso será a menudo aquel que alcance ese nivel umbral con la mínima dosificación. La fig. 1 muestra que llevando a cabo ensayos de dosis-rendimiento sobre una suspensión de sólidos dada que se debe deshidratar, en cuanto a un polímero lineal o menos estructurado como el control "terminal inferior" y ensayos similares con un polímero más altamente estructurado como el control "terminal superior", es una cuestión relativamente sencilla encontrar una mezcla apropiada de polímeros de grados de estructura diferentes tales que sea capaz de alcanzar el nivel de rendimiento requerido a una tasa de dosificación que es menor que la que se necesita para un rendimiento equivalente, con el polímero más altamente estructurado. De hecho, con la experiencia, personas expertas en la materia serán muchas veces capaces de formular una mezcla que cumple con criterios de rendimiento predefinidos de forma suficientemente aproximada para fines comerciales simplemente usando su conocimiento de las características de dosis-rendimiento de los polímeros individuales sobre el tipo de sólidos en suspensión en cuestión y sin tener que llevar a cabo ensayos de dosis-rendimiento sobre las propias mezclas.

#### Figura 2

Este dibujo muestra curvas de dosis-rendimiento para:

- (i) el polímero lineal del ejemplo 6
- (ii) el polímero moderadamente estructurado del ejemplo 4 y
- (iii) la mezcla al 90/10% en peso de estos dos polímeros preparada en el ejemplo 9.

Como era el caso en la figura 1, los polímeros que forman la mezcla tienen la misma carga catiónica (55% en moles de AETAC).

Una vez más, la superioridad de la mezcla en alcanzar una alta tasa de drenaje a una dosificación relativamente más baja queda claramente demostrada.

De esta forma, la mezcla alcanza una tasa de drenaje máxima similar o ligeramente superior a la del polímero del ejemplo 4, pero con la mezcla este nivel se alcanza a una dosificación de aproximadamente 2 libras/tonelada (2kg/2000 kg) menos que con el polímero individual.

#### Figura 3

Este dibujo muestra curvas de dosis-rendimiento para dos polímeros y dos mezclas, concretamente:

- (i) el polímero catiónico ligeramente estructurado del ejemplo 3,
- (ii) el polímero catiónico más altamente estructurado del ejemplo 2,
- (iii) la mezcla al 50:50 de los polímeros de los ejemplos 2 y 3 preparada en el ejemplo 10 y
- (iv) la mezcla adicional de los polímeros de los ejemplos 2 y 3, que contiene un 90% en peso del polímero más altamente estructurado del ejemplo 2, que se preparó en el ejemplo 11.

En este caso, los dos polímeros que forman las mezclas tienen diferentes niveles de carga catiónica, concretamente 35% en moles AETAC para el polímero del ejemplo 2 y 55% en moles AETAC para el polímero del ejemplo 3.

Comparando las curvas de dosis-rendimiento para las mezclas frente a las de los componentes poliméricos individuales de las mezclas se notará que ambas mezclas tienen una dosis de floculación óptima que alcanza un nivel dado de rendimiento de deshidratación a una tasa de dosificación menor de la necesaria para alcanzar el mismo nivel de ren-

dimiento de deshidratación con el polímero más altamente estructurado del ejemplo 2. La mezcla al 50/50 del ejemplo 10 tiene una tasa de drenaje óptima menor que la de la mezcla al 90/10 del ejemplo 11 y para muchas aplicaciones comerciales la primera sería el floculante que se elegiría dado que alcanza una tasa de drenaje relativamente alta de aproximadamente 110 ml/10 segundos a una dosis de sólo 10 libras/tonelada seca (10 kg/2000 kg) significativamente menor que la dosificación necesaria para la mezcla al 50/50 del polímero del ejemplo 2.

Figura 4

Este gráfico muestra las curvas de dosis rendimiento para los siguientes:

- (i) el polímero ligeramente estructurado del ejemplo 1
- (ii) el polímero moderadamente estructurado del ejemplo 2 y
- (iii) la mezcla al 50/50 de polímero lineal/moderadamente estructurado preparada en el ejemplo 12.

En este experimento, todos los polímeros usados tenían aproximadamente la misma carga catiónica, es decir, en el intervalo de 35-40% en moles.

Una vez más, las ventajas de la muestra de la invención son evidentes. En particular, se ve que el buen rendimiento de la mezcla persiste a dosis más elevadas que en el caso del polímero ligeramente estructurado, por lo que una sobredosificación sería un problema potencial menor.

Figura 5

En este gráfico se muestran las curvas de dosis-rendimiento para:

- (i) el polímero ligeramente estructurado del ejemplo 3
- (ii) el polímero moderadamente estructurado del ejemplo 4 y
- (ii) la mezcla al 70/30 de los polímeros de los ejemplos 4/3 preparada en el ejemplo 8.

En este experimento, los dos polímeros que forman la mezcla tenían la misma carga catiónica (55% en moles AETAC).

Comparando la curva de dosis-rendimiento de la mezcla al 70/30 con la de la mezcla al 50/50 de los mismos polímeros mostrada en la fig. 1, se observará que la mezcla al 70/30, como la mezcla al 50/50 da una alta tasa de drenaje a una tasa de dosificación significativamente más baja que la que se necesita para obtener el mismo rendimiento a partir del polímero catiónico moderadamente estructurado del ejemplo 4. Esto también, con la fig. 1, demuestra el amplio intervalo de relaciones de mezcla que pueden proporcionar rendimiento de deshidratación útil.

# REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de polímeros que comprende:

(i) un primer polímero soluble en agua, catiónico, ramificado que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , y

(ii) un segundo polímero soluble en agua, catiónico que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado de ramificación menor que dicho primer polímero, teniendo dicha mezcla de polímeros un valor de sedimentación de menos de 10% cuando se mide en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 10% o superior cuando se mide en NaCl 1 M.

2. Una mezcla de polímeros según la reivindicación 1, que tiene un valor de sedimentación de menos de 5% cuando se mide en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 20% o superior cuando se mide en NaCl 1 M.

3. Una mezcla de polímeros según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que tiene un valor de sedimentación de 40% o superior cuando se mide en NaCl 1 M.

4. Una mezcla de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones precedentes que tiene un valor de sedimentación de sustancialmente cero cuando se mide en NaCl 0,001 M.

5. Una mezcla de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que dicho segundo polímero es lineal y tiene un peso molecular de cadena primario en el intervalo de  $5 \times 10^6$  a  $20 \times 10^6$ .

6. Una mezcla de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho primer polímero y dicho segundo polímero tienen la misma composición química.

7. Una mezcla de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos uno de dicho primer polímero y dicho segundo polímero contiene al menos 20 por ciento en moles de unidades catiónicas basado en el número total de moles de unidades recurrentes en dicho polímero.

8. Una mezcla de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que al menos uno de dicho primer polímero y dicho segundo polímero contiene unidades recurrentes de (met)acrilamida.

9. Una mezcla de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos uno de dicho primer polímero y dicho segundo polímero contiene al menos 30 por ciento de unidades de (alc)acrilato de dialquilamino cuaternizadas basado en el número total de moles de unidades recurrentes en dicho polímero.

10. Una mezcla de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que cada uno de dicho primer polímero y dicho segundo polímero es un copolímero de acrilamida y cloruro de 2-acriloiloxietiltrimetilamonio.

11. Una mezcla de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en la que cada uno de dicho primer y segundo polímeros está en una forma seleccionada entre un sólido, una emulsión de agua en aceite, una solución acuosa o una suspensión o dispersión en líquido no acuoso.

12. Una emulsión de polímero de agua en aceite en la que la fase acuosa comprende una mezcla de polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

13. Una mezcla de polímeros en solución acuosa que comprende una mezcla de polímeros como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

14. Un procedimiento para preparar una emulsión de polímero de agua en aceite como se ha definido en la reivindicación 12, que comprende las etapas de:

(i) proporcionar una primera emulsión de agua en aceite de un primer polímero soluble en agua, catiónico, ramificado que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ ,

(ii) proporcionar una segunda emulsión de agua en aceite de un segundo polímero soluble en agua, catiónico que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado menor de ramificación que dicho primer polímero y

(iii) mezclar físicamente dicha primera y dicha segunda emulsión de agua en aceite en cantidades relativas tales como para proporcionar dicha mezcla de polímeros que tiene el valor de sedimentación definido.

## ES 2 281 166 T3

15. Un procedimiento de deshidratación de una dispersión de sólidos en suspensión que comprende las etapas de:

(a) añadir a la dispersión una cantidad eficaz de una mezcla de polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, una emulsión de polímero según la reivindicación 12 o una mezcla de polímeros según la reivindicación 13,

(b) efectuar la deshidratación.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, en el que los sólidos en suspensión son un lodo activo residual.

17. Un procedimiento de deshidratación de un lodo activo residual por floculación usando un floculante polimérico, que comprende las etapas de añadir al lodo de forma simultánea o secuencial:

(i) un primer polímero soluble en agua, catiónico, ramificado que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , y

(ii) un segundo polímero soluble en agua, catiónico que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado de ramificación menor que dicho primer polímero, siendo las cantidades de dichos primer y segundo polímeros tales que se forma en dicho lodo una mezcla de polímeros como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

18. Un procedimiento para preparar una emulsión de polímero de agua en aceite como se define en la reivindicación 12, que comprende las etapas de:

(i) proporcionar una primera emulsión de agua en aceite que contiene al menos un primer monómero soluble catiónico y agente reticulante en una cantidad para formar un primer polímero ramificado que tiene un peso molecular de cadena primario mayor de  $1 \times 10^6$  y

(iia) proporcionar una segunda emulsión de agua en aceite que contiene al menos un segundo monómero soluble en agua catiónico que forma un segundo polímero lineal que tiene un peso molecular de cadena primario mayor de  $5 \times 10^6$  y un grado de ramificación menor que dicho primer polímero sometiendo a la emulsión a condiciones de polimerización o

(iib) proporcionar una segunda emulsión de agua en aceite que contiene al menos un segundo monómero soluble en agua catiónico y agente reticulante en cantidades para formar un segundo polímero ramificado que tiene un peso molecular de cadena primario mayor de  $5 \times 10^6$  y un grado de ramificación menor que dicho primer polímero sometiendo a la emulsión a condiciones de polimerización,

(iii) someter a dicha primera emulsión de agua en aceite a condiciones de polimerización para formar una emulsión de agua en aceite que contiene un primer polímero ramificado que tiene un peso molecular de cadena primario mayor de  $5 \times 10^6$ ,

(iv) someter a dicha segunda emulsión de agua en aceite a condiciones de polimerización para formar una emulsión de agua en aceite que contiene un segundo polímero que tiene un peso molecular de cadena primario mayor de  $5 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado de ramificación inferior al de dicho primer polímero y

(v) mezclar después dichas primera y segunda emulsiones de agua en aceite que contienen polímeros en cantidades relativas tales como para proporcionar la emulsión de polímero de agua en aceite.

19. Un procedimiento para preparar una emulsión de polímero de agua en aceite como se define en la reivindicación 12, que comprende las etapas de:

(i) proporcionar una primera emulsión de agua en aceite que contiene al menos un primer monómero soluble catiónico y agente reticulante en cantidades para formar un primer polímero ramificado que tiene un peso molecular de cadena primario mayor de  $1 \times 10^6$  sometiendo a la emulsión a condiciones de polimerización y

(iia) proporcionar una segunda emulsión de agua en aceite que contiene al menos un segundo monómero soluble en agua catiónico que forma un segundo polímero lineal que tiene un peso molecular de cadena primario mayor de  $1 \times 10^6$  sometiendo a la emulsión a condiciones de polimerización o

(iib) proporcionar una segunda emulsión de agua en aceite que contiene al menos un segundo monómero soluble en agua catiónico y agente reticulante en cantidades para formar un segundo polímero estructurado que tiene un peso molecular de cadena primario mayor de  $1 \times 10^6$  sometiendo a la emulsión a condiciones de polimerización, teniendo dicho segundo polímero un grado de ramificación menor que dicho primer polímero

(iii) someter a dichas primera y segunda emulsiones de agua en aceite a condiciones de polimerización

## ES 2 281 166 T3

(iv) antes de que terminen dichas reacciones de polimerización, mezclar físicamente dichas primera y segunda emulsiones de agua en aceite que contienen monómeros parcialmente polimerizados, efectuándose dicha mezcla en un estadio cuando las reacciones de polimerización son capaces de llegar a su fin en la mezcla resultante de forma sustancialmente independientemente entre sí y.

(v) permitir que se completen las reacciones de polimerización y en el que dichas primera y segunda emulsiones de agua en aceite se mezclan en la etapa (iv) en cantidades relativas tales que la mezcla de polímeros completamente polimerizados formada en la etapa (v) tiene un valor de sedimentación de menos de 10% cuando se mide en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 10% o superior cuando se mide en NaCl 1 M.

20. Un procedimiento para preparar una mezcla de polímeros en soluciones acuosas como se definen en la reivindicación 13 que comprende las etapas de:

(i) proporcionar una primera emulsión de agua en aceite de un primer polímero soluble en agua, catiónico, ramificado que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ ,

(ii) proporcionar una segunda emulsión de agua en aceite de un segundo polímero soluble en agua, catiónico que tiene un peso molecular de cadena primario de al menos  $1 \times 10^6$ , siendo dicho segundo polímero lineal o teniendo un grado menor de ramificación que dicho primer polímero y

(iii) someter a al menos una de dichas primera y segunda emulsiones de agua en aceite a condiciones de ruptura y

(iv) mezclar físicamente dicha primera y dicha segunda emulsiones de agua en aceite en cantidades relativas tales como para proporcionar una mezcla de polímeros en solución que tiene el valor de sedimentación de menos de 10% cuando se mide en NaCl 0,001 M y un valor de sedimentación de 10% o superior cuando se mide en NaCl 1 M.

Figura 1

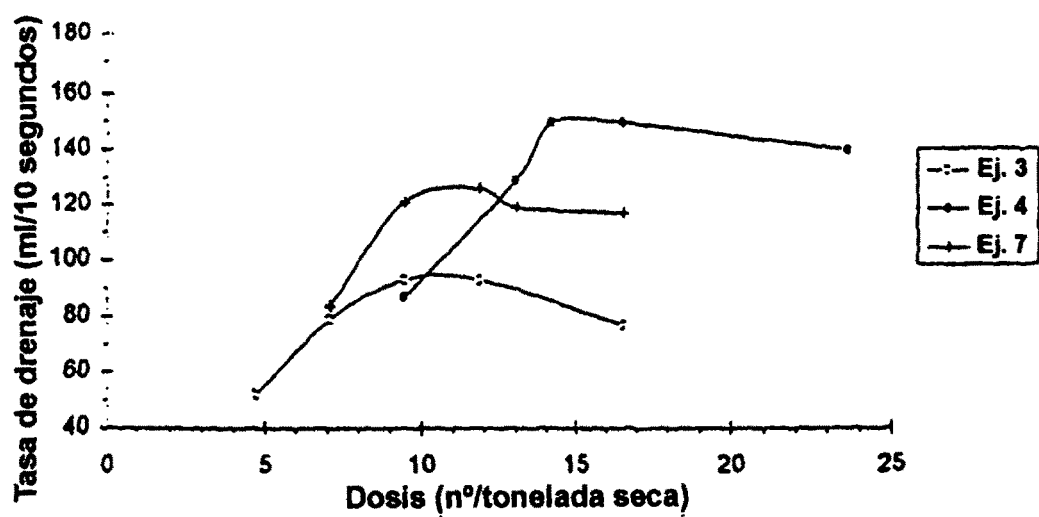


Figura 2

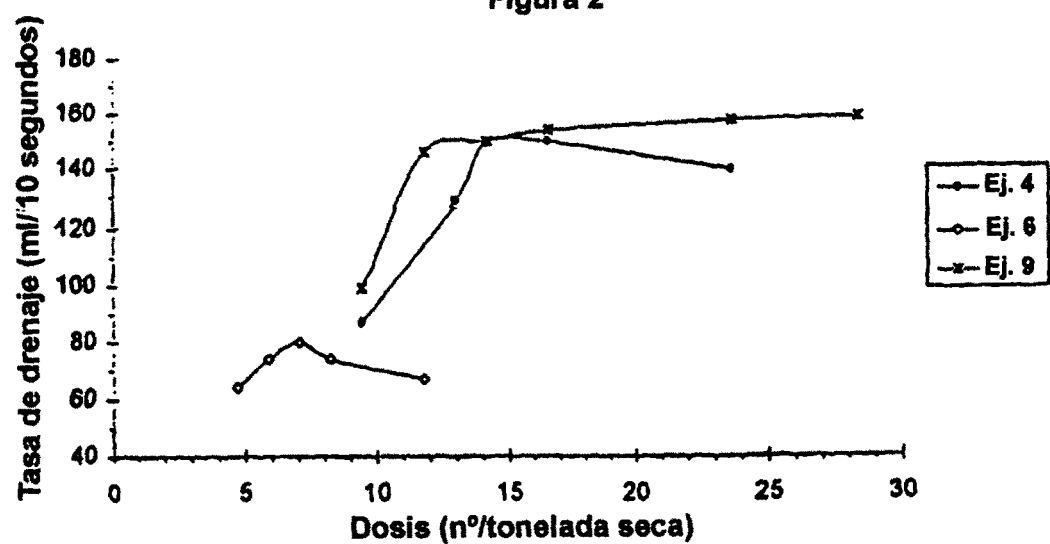


Figura 3

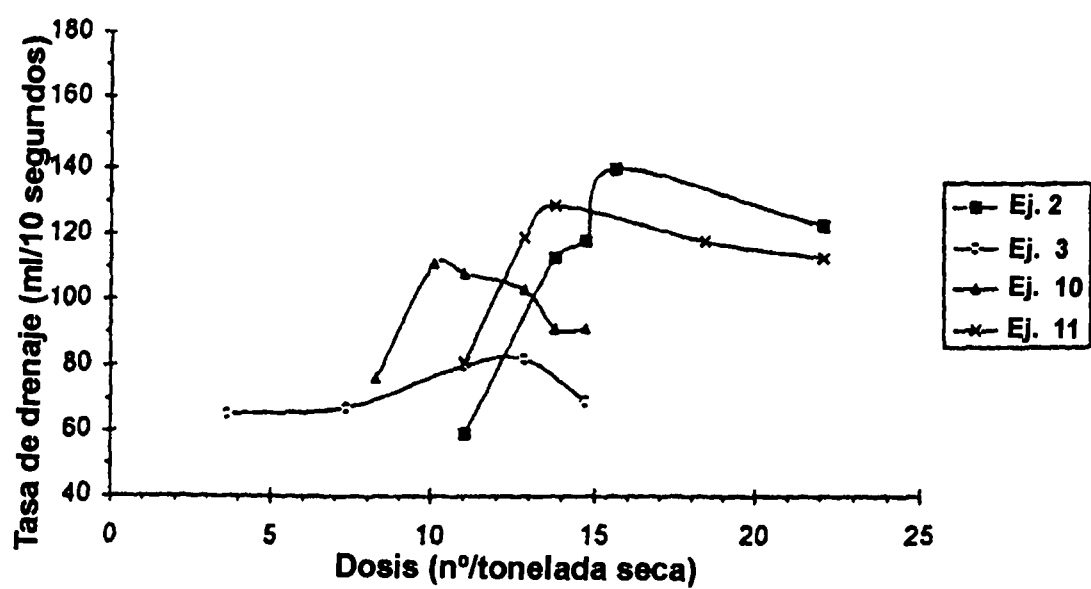
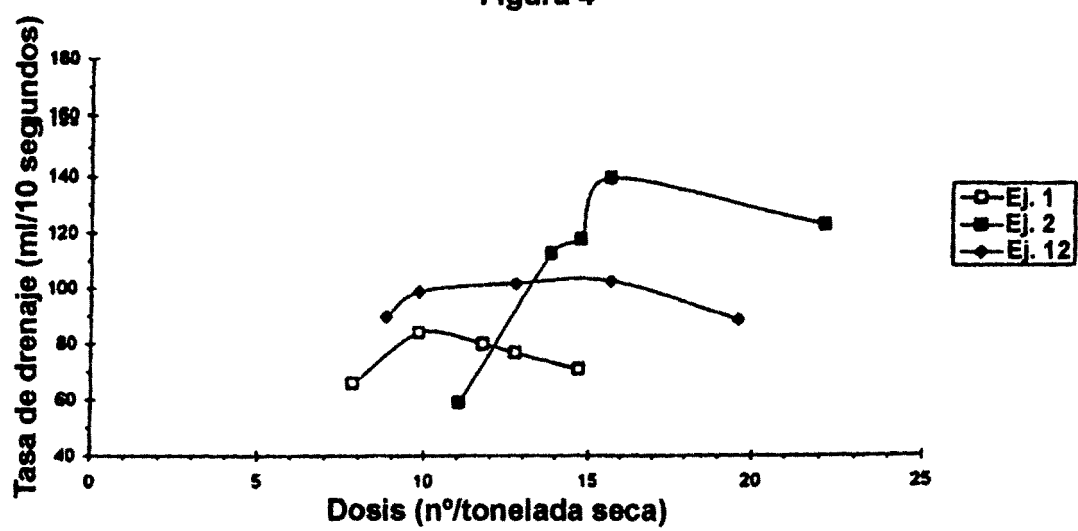


Figura 4



**Figura 5**

