



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 362**

51 Int. Cl.:  
**C08J 3/14** (2006.01)  
**B01J 20/32** (2006.01)  
**B01J 20/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02026798 .5**  
86 Fecha de presentación : **02.12.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1319682**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.06.2003**

54

Título: **Partículas y procedimiento para su fabricación, así como su utilización.**

30

Prioridad: **11.12.2001 DE 101 60 625**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2007**

73

Titular/es:  
**Lumos Trading & Investments Corporation**  
**P.O. Box 146**  
**Road Town, Tortola, VG**

72

Inventor/es: **Brandner, Alexander**

74

Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

ES 2 282 362 T3

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

Partículas y procedimiento para su fabricación, así como su utilización.

La invención se refiere a partículas, que comprenden una matriz polimérica orgánica o inorgánica, y a la fabricación de estas partículas, así como a su utilización.

Es deseable tener disponibles partículas, que garanticen una absorción selectiva de moléculas aniónicas o partículas aniónicas. Estas moléculas aniónicas se encuentran, por ejemplo, en circuitos de agua como los de la fabricación de papel, donde no son deseadas parcialmente.

Por la patente WO 96/26220 se conocen partículas de celulosa natural, que presentan grupos catiónicos también en el interior.

La invención tiene como objetivo prever la posibilidad de eliminar de forma selectiva las moléculas aniónicas de los sistemas.

La invención se basa en el conocimiento de que esto se consigue mediante partículas, que comprenden una matriz que presenta en su interior grupos catiónicos.

El objeto de la invención es una partícula que comprende una matriz polimérica orgánica, seleccionada del grupo que comprende poliamidas, compuestos de polivinilo, poliacrilamidas, metilésteres de ácido poliacrílico, polivinilacetato, polivinilbutiral, polivinilacetato, poliácridonitrilo y policarbonato, o bien una matriz inorgánica, que presenta grupos catiónicos distribuidos por toda la sección en el interior de la partícula, y que es permeable para moléculas hidrófilas y aniónicas de bajo peso molecular.

Debido a la estructura de la membrana, sustancias aniónicas disueltas y sustancias aniónicas coloidales pueden penetrar en el interior de la partícula gracias al carácter de membrana de la matriz y son fijadas allí por el agente de cationización inmovilizado.

La matriz actúa como membrana selectiva para el paso de las moléculas aniónicas.

Una causa de la selectividad es el carácter hidrófilo de la matriz. Cuanto más hidrófila es la molécula aniónica, tanto menos le cuesta atravesar la matriz a modo de membrana y ser ligada a un grupo catiónico inmovilizado.

Preferentemente, la matriz no es soluble al agua.

La concentración de los grupos catiónicos es, preferentemente, igual en toda la sección o va en aumento desde el exterior al interior de la partícula.

Los materiales de matriz preferentes son, por un lado, compuestos inorgánicos tal como hidróxido de aluminio, hidróxido de silicio o mezclas de ambos, silicatos y gel de sílice.

Como materiales de matriz poliméricos orgánicos son preferentes, por ejemplo, las poliamidas, los compuestos de polivinilo y poliacrilamidas.

El objeto de la invención es también un procedimiento para la fabricación de las partículas en el que, en presencia de un agente de cationización disuelto en un disolvente, la matriz es precipitada con un no-disolvente.

Preferentemente, el agente de cationización se encuentra disuelto en el no-disolvente que actúa como agente de precipitación.

Además, también es objeto de la invención la utilización de las partículas, según la invención, para la absorción selectiva de moléculas hidrófilas aniónicas

a partir de sistemas acuosos, en especial, de circuitos de máquinas de papel.

Como materiales de matriz inorgánicos son aptos aquellos que son capaces de formar una estructura a modo de membrana. Muy adecuados son los hidróxidos de aluminio, hidróxidos de silicio y mezclas entre ambos.

Estas matrices inorgánicas son mezcladas como soluciones acuosas de, por ejemplo, aluminato de sodio o silicato de sodio con soluciones acuosas de polímeros catiónicos. Tras la homogeneización se ajusta el valor pH, en el caso del aluminato a exactamente 7, y en el caso del silicato a 7 o menos, en concreto mediante la adición de ácido mineral. Debido a ello, la precipitación de la matriz se produce con el agente de cationización incluida en la misma.

Materiales de matriz apropiados son también almidón, almidón desactivado y proteínas tales como proteína láctea, colágeno, gelatina, elastina o proteína de soja.

También son muy apropiados los polímeros orgánicos. A título de ejemplo: poliamidas como la poliamida 6, la poliamida 6,6, la poliamida 4,6 y otras (solubles en ácido fórmico o acético y precipitables con agua); metilésteres de ácido poliacrílico (solubles en ácido fórmico); acetato de polivinilo (soluble en ácido fórmico o dioxano); polivinilbutiral (soluble en ácido fórmico, dioxano, DMF); polivinilacetato (soluble en ácido fórmico, dioxano y piridina); poliácridonitrilo (solubles en DMF); diacetato de celulosa (soluble en ácido fórmico, ácido acético) y poliácridonitrilo. Todos estos sistemas pueden ser precipitados con una solución acuosa que contiene agentes de cationización.

Fundamentalmente se pueden utilizar múltiples polímeros, en especial, si cumplen los siguientes requisitos:

- el disolvente para el polímero se tiene que dejar mezclar con agua;
- la dilución del disolvente con agua ha de conducir a la precipitación del polímero de matriz;
- el polímero de la matriz ha de acabar siendo semipermeable tras el proceso de preparación.

Otros materiales de matriz adecuados son los policarbonatos. Éstos son solubles en hidrocarburos halogenados. Debido a la inmiscibilidad de hidrocarburos halogenados con agua, los sistemas acuosos con agentes de cationización no son adecuados en este caso. Si son adecuados, por ejemplo, polímeros de emulsión catiónicos, por ejemplo, emulsionados en un hidrocarburo alifático. Los hidrocarburos alifáticos vuelven a precipitar policarbonatos de sus soluciones. Los poliésteres son solubles en fenol y m-cresol y pueden ser precipitados con hidrocarburos alifáticos o acetona.

Como agentes de cationización se pueden utilizar, por ejemplo, sales de aluminio, polielectrolitos catiónicos y, preferentemente, polímeros catiónicos. Ejemplos para los polímeros catiónicos preferentes son los derivados de poliamina cationizados, polímeros a base de vinilamina y n-vinilformamida, poliacrilamidas, polivinilaminas, polietileniminas, poli-DADMAC. Productos preferentes, habituales en el comercio son: Catiofast PR 8106 de BASF; Cartafix DPR de Clariant; Poli-DADMAC como FL45C de Floerger; almidones catiónicos como Raifix, Raisio Polymin P de BASF.

Para la fabricación de las partículas los materiales de matriz son mezclados, preferentemente, con una solución del agente de cationización. El disolvente para el agente de cationización, preferentemente agua, ha de servir como agente de precipitación para la matriz en solución, por ejemplo, poliamida en ácido fórmico. Tras la precipitación del material de matriz, el agente de cationización está presente en la matriz de forma inmovilizada.

Las partículas precipitadas tienen, preferentemente, un tamaño medio de 0,001 hasta 10 mm, en especial 0,05 hasta 1 mm y, muy preferentemente 0,1 hasta 0,2 mm.

Para la fabricación de las partículas, según la invención, se utiliza preferentemente un refinador. Mediante la precipitación de las partículas en la zona de cizallamiento del refinador mismo se consiguen fabricar partículas de forma y tamaño definidos, siendo la homogeneidad de las partículas extraordinariamente alta.

En la zona de cizallamiento del refinador se mezcla la solución de la matriz con la solución del agente de cationización, produciéndose la precipitación de la matriz debido a la porción elevada de no-disolvente, esto es la solución del agente de cationización. La alta carga de cizallamiento en el refinador produce partículas de matriz muy finas en forma de fibras con el agente de cationización inmovilizado en ellas.

Mediante los siguientes parámetros se puede influir ampliamente en la forma de las partículas, así como en la estructura de membrana o la estructura porosa de las mismas:

- Número de revoluciones del refinador;
- Ancho del espacio entre estator y rotor;
- Exceso de no-solvente;
- Temperatura;
- Tipo del agente de cationización;
- Tipo del material de matriz.

Preferentemente, el refinador es accionado con un número de revoluciones de 600 hasta 3600 min<sup>-1</sup>. De esta forma, se consigue una carga de cizallamiento suficientemente alta y, simultáneamente, un modo de funcionamiento óptimo del refinador.

Asimismo, el refinador es accionado, preferentemente, a una temperatura elevada, por ejemplo, 40 hasta 90°C, preferentemente de 60 hasta 80°C.

La mezcla de partículas cationizadas, disolvente y agua que sale del refinador se lava del modo habitual en contracorriente con agua, a efectos de liberar las partículas del disolvente.

Preferentemente, se utiliza un dispositivo que comprende un refinador de disco, estando dispuestos orificios axiales para la introducción del agente de precipitación a través del disco y de la placa del estator del refinador. Entre el disco del rotor y el disco del estator del refinador de disco se puede ajustar un espacio de forma continua y de modo sencillo a la anchura deseada. Debido a ello es posible variar de forma controlada la longitud media de las partículas según se desee. Mediante los orificios en la placa del estator del refinador de disco para la introducción del agente de precipitación se garantiza que el contacto entre el agente de precipitación y la solución de matriz, que es introducida a través de la abertura de entrega están-

dar central del refinador, solamente se produce en la parte del refinador en la que el mismo ejerce una fuerte acción de cizallamiento sobre la mezcla reactiva. De esta manera se asegura que la matriz es precipitada por el agente de precipitación solamente de forma dispersada, en forma de partícula, preferentemente a modo de fibra.

Mediante este procedimiento es posible fabricar partículas en forma de fibra con una longitud media de fibra exactamente definida sin que el material presente un amplio abanico de diferentes longitudes de fibra, es decir, que el material así fabricado posee una homogeneidad excelente.

Las partículas así fabricadas pueden ser utilizadas, por lo tanto, sin su posterior fragmentación mecánica, por ejemplo, en la industria del papel. Mediante el ancho de la hendidura de molienda ajustable de forma continua en el refinador se puede obtener un amplio espectro de longitudes de fibra medias deseadas.

Con el término de refinador se entienden, en este caso, máquinas habituales en el comercio para moler sustancias fibrosas para la fabricación de papel, tal como están ampliamente extendidos en la industria del papel. Estos refinadores sirven, en especial, para la desintegración mecánica (fibrilación) de madera en forma de madera troceada para la fabricación de "thermomechanical pulp" (pulpa termomecánica) (TMP), para moler celulosa en suspensión acuosa, pudiéndose realizar la molienda fibrilando o recortando, y para la remolienda de TMP o pasta mecánica, a efectos de aumentar, en su caso, el engrase de la sustancia.

Se describen refinados más detalladamente, por ejemplo, en L. Götsching y otros, "Papierlexikon", Deutscher Betriebswirtschafterverlag 1999, páginas 22 hasta 23, o bien en J.P. Casey, "Pulp and Paper", editorial John Wiley, 1980, páginas 223 hasta 228. Es característico de los refinadores que comprenden, como mínimo, un rotor y un estator, cada uno de los cuales presenta un dentado, no engranando los dentados del rotor y del estator durante la rotación, y que la anchura del espacio entre rotor y estator (hendidura de molienda) se deja ajustar de forma continua y de modo sencillo. Habitualmente se distinguen dos tipos de refinadores, los refinadores cónicos y los refinadores de disco, según la forma de su rotor. Dado que estos refinadores habituales en el comercio están diseñados, entre otros, para la trituración de madera troceada, es decir, para esfuerzos muy grandes, destacan en la utilización para la presente invención por su funcionamiento muy fiable, muy poco desgaste y alta seguridad operativa.

En el procedimiento de la invención se utiliza como refinador, preferentemente, un refinador de disco. En este tipo de refinadores, el rotor y el estator están realizados, respectivamente, como disco, estando atornillados segmentos de molienda (placas de molienda) de acero de alta resistencia, que pueden presentar diferentes perfiles (guarniciones de refinador). Los refinadores de disco presentan una muy alta capacidad de rendimiento.

Debido a la utilización de refinadores de disco es posible llevar a cabo el procedimiento de la invención de forma muy sencilla, garantizando un funcionamiento fiable y económico.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el agente de precipitación es in-

roducido a través de orificios axiales, que pasan por el disco y la placa del estator del refinador, en la hendidura de molienda entre el rotor y el estator. De esta manera, la matriz es precipitada solamente en la zona del refinador, en la que la dispersión formada por la solución de la matriz y el agente de precipitación es sometida a una alta carga de cizallamiento. De esta forma se garantiza, por un lado, que las gotitas dispersadas de disolvente de matriz sean precipitadas de forma muy alargada, es decir, fibrosa y, por otro lado, se contrarresta la formación de aglomerados de partículas.

A continuación, la invención es explicada más detalladamente por medio de ejemplos.

#### Ejemplo 1

Mediante una bomba de dosificación se aplicó una solución de ácido fórmico al 8% de poliamida 6 con un caudal de 200 l/h a través de la abertura de alimentación central de un refinador de disco. Mediante otra bomba de dosificación una solución acuosa de agente de cationización, formada concretamente por 26,7 kg de poliamina cationizada, concretamente Cartafix DPR de la empresa Clariant, (20% residuo seco) en 200 l de agua, la cual fue mezclada mediante un homogeneizador, se introdujo a un caudal de 226,7 l/h a través de orificios en la placa del estator del refinador en la rendija de cizallamiento del refinador. La temperatura de los componentes suministrados era de 70°C. Esta temperatura aumentó en otros 5 hasta 10°C por el trabajo del refinador.

La mezcla de partículas, solución de ácido fórmico y agua que sale del refinador fue lavada en contracorriente con agua, a efectos de liberar las partículas del ácido fórmico.

De esta manera, se obtuvieron partículas con un tamaño medio de 0,2 mm que se caracterizaron por una muy buena homogeneidad.

#### Ejemplo 2

200 g de aluminato de sodio con un contenido del 18% de  $Al_2O_3$  fueron diluidos con 300 ml de agua. Se añadieron 60 g de poliamina cationizada, concre-

tamente Cartafix DPR. Luego se procedió a la homogeneización. A continuación, se neutralizó con 21,5 g de ácido sulfúrico agitando fuertemente. El hidróxido de aluminio amorfo ha almacenado el polímero catiónico. Puede utilizarse sin más depuración como suspensión acuosa. El contenido activo es el 8,8% en peso.

#### Ejemplo 3

18 g de policarbonato, disuelto en 182 g de diclorometano se mezclaron con 12 g de poliácridamida cationizada y emulsionada, concretamente FL45CLV, en 100 ml de gasolina de ensayo con fuerte agitación. De esta manera quedó mezclado el policarbonato y la gasolina por la fuerte agitación. Ello produjo la precipitación de policarbonato con los polímeros catiónicos en forma de partículas finas. Tras aspirar la mezcla de hidrocarburos, el producto húmedo fue liberado cuidadosamente del disolvente restante al vacío. Se obtuvieron partículas aptas para el tratamiento del agua.

#### Ejemplo 4

20 g de proteína láctea coagulada con ácido se disolvieron en 230 g de sosa cáustica al 18%. A esta solución se añadieron, agitando fuertemente, el agente de cationización acuoso, concretamente 33 g de poliDADMAC como solución acuosa al 20%. La mezcla se mezcló con 90 g de ácido sulfúrico al 65% en un ultraturax con máxima carga de cizallamiento. Las partículas coaguladas que se obtuvieron llevaban fijado en su interior el agente de cationización. Se trabajó a temperatura ambiente. Durante la coagulación aumentó la temperatura en más de 30°C. Finalmente, la solución acuosa de proteína catiónica fue endurecida con 40 g de solución de formalina al 5% y lavada.

Las partículas, según la invención, son especialmente aptas para la absorción selectiva de partículas aniónicas en circuitos de agua, sobre todo en circuitos de agua cerrados, tal como los que se encuentran en la industria del papel. Las partículas, según la invención, también son aptas para su utilización en aguas residuales.

## REIVINDICACIONES

1. Partículas, que comprenden una matriz polimérica orgánica, seleccionada del grupo que comprende poliamidas, compuestos de polivinilo, poliacrilamidas, metilésteres de ácido poliacrílico, polivinilacetato, polivinilbutiral, polivinilacetal, poliacrilonitrilo y policarbonato, o bien una matriz inorgánica, que presenta grupos catiónicos distribuidos por toda la sección en el interior de la partícula, y que es permeable para moléculas hidrófilas y aniónicas de bajo peso molecular.

2. Partículas, según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque la matriz actúa como membrana selectiva para el paso de moléculas aniónicas.

3. Partículas, según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas** porque, debido a su carácter hidrófilo, la matriz es selectivamente permeable a las moléculas aniónicas.

4. Partículas, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque la matriz no es soluble al agua.

5. Partículas, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque la concentración de los grupos catiónicos aumenta del exterior al interior o es homogénea.

6. Partículas, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque la matriz está formada por hidróxido de aluminio o hidróxido de silicio o mezclas de ambos.

7. Partículas, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas** porque las partículas tienen un tamaño medio de 0,001 hasta 10 mm, especialmente 0,05 hasta 1 mm.

8. Procedimiento para la fabricación de partículas, que comprenden una matriz polimérica seleccionada del grupo que comprende poliamidas, compuestos de polivinilo, poliacrilamidas, metilésteres de ácido poliacrílico, polivinilacetato, polivinilbutiral, polivinilacetal, poliacrilonitrilo y policarbonato, o bien una matriz inorgánica, que presenta grupos catiónicos distribuidos por el interior de la partícula, **caracterizado** porque en presencia de un agente de cationización disuelto en un disolvente, la matriz es precipitada con un no-disolvente.

9. Procedimiento, según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el agente de cationización está presente de forma disuelta en un no-disolvente.

10. Procedimiento, según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizado** porque la mezcla de solución de matriz y agente de cationización disuelto se realiza en un refinador mediante adición de un agente no-disolvente para el polímero de matriz.

11. Utilización de las partículas, según una de las reivindicaciones 1 a 7, para la absorción selectiva de moléculas hidrófilas y aniónicas en sistemas acuosos.

12. Utilización de las partículas, según una de las reivindicaciones 1 a 7, para la absorción selectiva de moléculas hidrófilas y aniónicas en circuitos de máquinas de papel.