



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 318 788**

51 Int. Cl.:
C02F 1/56 (2006.01)
C09D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06791581 .9**
96 Fecha de presentación : **17.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1937601**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Solución polímera pobre en halogenuros con grupos amino catiónicos, su obtención y su empleo.**

30 Prioridad: **18.10.2005 DE 10 2005 050 201**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2009

73 Titular/es: **Henkel AG. & Co. KGaA**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Rüsse, Steffen;**
Peirow, Iradj;
Senner, Marcus y
Schmidt, Silvia

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Solución polímera pobre en halogenuros con grupos amino catiónicos, su obtención y su empleo.

5 La presente invención se refiere a soluciones acuosas de polímeros, pobres en halógenos, que presentan grupos amino catiónicos mediante protonización o mediante cuaternización, a la obtención de tales soluciones y a su empleo. Estas soluciones polímeras pueden ser empleadas, de manera especial, para el tratamiento de suspensiones o de emulsiones acuosas, por ejemplo para la coagulación o para la floculación de estas suspensiones o emulsiones, o, por ejemplo, para la eliminación del agua de los lodos. Su efecto está basado en que las cargas positivas en las moléculas
10 polímeras interaccionan con las cargas superficiales negativas de las partículas suspendidas o emulsionadas.

Los polímeros, que presentan grupos amino catiónicos mediante protonización o mediante cuaternización, contienen, en función de su obtención, por regla general, iones halogenuro a título de contraiones, especialmente iones cloruro. La obtención de tales polímeros está descrita, por ejemplo en la publicación: Kirk-Othmer: "Encyclopedia of
15 Chemical Technology", 4ª edición, tomo 11 (1994), páginas 66 y 67. Un procedimiento típico de obtención consiste en la reacción de aminas con epiclorhidrina. Durante esta reacción se disocia el átomo de cloro de la epiclorhidrina en forma de ión cloruro y permanece en el producto final a modo de contraión.

Para muchas finalidades de aplicación no es perturbadora la presencia de los iones cloruro, de tal manera que no se llevan a cabo esfuerzos para intercambiar los iones cloruro o en general los iones halogenuro por otros aniones. Sin embargo, en los casos de aplicación tales como, por ejemplo, para la coagulación de pinturas en el agua en recirculación de las instalaciones de pintura con eliminación por lavado en húmedo, las moléculas polímeras catiónicas se enlazan sobre las partículas coaguladas y son arrastradas con las mismas fuera del agua en circuito cerrado. Por este motivo, tienen que ser completadas permanentemente las moléculas polímeras catiónicas. Sin embargo, los iones cloruro en
25 la solución polímera son arrastrados en una magnitud sensiblemente menor a partir del agua en circuito cerrado de tal manera, que se enriquecen en el agua en recirculación a medida que transcurre el tiempo. Esto puede conducir a considerables problemas de corrosión. Por lo tanto existe una necesidad de soluciones de polímeros catiónicos que contengan la menor cantidad posible de iones halogenuro y, de manera especial, de iones cloruro, a modo de contraiones.

Se conoce perfectamente el empleo de poliaminas catiónicas para la coagulación de pinturas en el agua en recirculación de las instalaciones de pintura con eliminación por lavado en húmedo y se ha descrito, por ejemplo, en la publicación EP 124 850. En lugar de las polialquilenaminas catiónicas, tal como por ejemplo la polietilenimina catiónica, pueden emplearse así mismo productos modificados como, por ejemplo, las poliamidoaminas que han sido descritas
35 en la publicación WO 93/16140. Éstas pueden ser obtenidas, por ejemplo, mediante la reacción de alquildiaminas, de poliaminas o de polialquilpoliaminas con compuestos carboxílicos etilénicamente insaturados. Para la generación de la carga positiva se lleva a cabo la cuaternización mediante la reacción con cloruro de metileno o con epiclorhidrina. En este caso se forman iones cloruro, a partir de los compuestos orgánicos clorados, a título de contraiones de los polímeros catiónicos.

De conformidad con la presente invención, se mantiene la obtención industrial usual de los polímeros catiónicos mediante el empleo de compuestos orgánicos halogenados. Los iones halogenuro se intercambian ulteriormente, al menos en su mayor parte, es decir al menos en un 90% (referido al número total de las cargas negativas) por otros aniones.

La presente invención se refiere, por lo tanto, en un primer aspecto, a una solución acuosa que contiene, con relación al conjunto de la solución, entre un 1 y un 60% en peso al menos de un polímero, que presenta grupos amino catiónicos mediante protonización o mediante cuaternización, caracterizada porque los iones halogenuro no representan más de un 10% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos.

De manera preferente, el polímero tiene un peso molecular situado en el intervalo comprendido entre 3.000 y 5.000.000. (Los pesos moleculares de los polímeros pueden ser determinados, por ejemplo, mediante cromatografía de permeación de gel). Serán especialmente preferentes aquellos polímeros con pesos moleculares de hasta 500.000, de manera preferente con pesos moleculares situados en el intervalo comprendido entre 10.000 y 500.000.

55 Cuando se habla en este caso del "% en moles de los contraiones", esto se refiere al número total de las cargas negativas. En este caso hay que tener en cuenta que, por ejemplo, un ión sulfato presenta en solución acuosa neutra 2 cargas negativas. De manera preferente los iones halogenuro no representan más de un 1% en moles, especialmente no representan más de un 0,5% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos, es decir que no debe ser
60 aportado más de un 1%, de manera preferente no más de un 0,5% de las cargas negativas por los iones halogenuro.

A la inversa, esto significa que, al menos, el 90% en moles, de manera preferente que al menos el 99% en moles y, de manera especial, que al menos el 99,5% en moles (referido al número de las cargas negativas) de los contraiones de los grupos amino catiónicos está representado por aniones diferentes a los iones halogenuro. Los otros aniones pueden ser elegidos, por ejemplo, entre los iones hidróxido, los iones sulfato, los iones fosfato, los iones borato, los iones nitrato y entre los aniones de los ácidos orgánicos. Ejemplos de ácidos orgánicos adecuados son el ácido fórmico, el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido láctico.

En el preámbulo se ha indicado ya el modo en que pueden ser obtenidos industrialmente los polímeros adecuados. Como consecuencia de la fácil disponibilidad industrial, es preferente que el polímero sea elegido entre las polialquile-
 5 minas catiónicas, especialmente entre las polietileniminas protonizadas o cuaternizadas, entre las polipropileniminas protonizadas o cuaternizadas, entre las poli(2-hidroxipropileniminas) protonizadas o cuaternizadas, entre las amidoa-
 minas protonizadas o cuaternizadas y entre los copolímeros que contengan grupos constituyentes de 1,2-etanodiamina protonizados o alquilado. Ejemplos especiales a este respecto son los polímeros de epiclorhidrina-metilamina y los
 copolímeros de N,N,N',N'-tetrametil-1,2-etanodiamina, por ejemplo con 1,1'-oxibis[2-cloroetano].

Tales polímeros pueden ser preparados, por ejemplo, de conformidad con las citas bibliográficas, que han sido
 10 ya citadas en el preámbulo, correspondientes a las publicaciones WO 93/16140 y "Kirk-Othmer". El empleo de las amidoaminas o de las polietileniminas catiónicas para la coagulación de pinturas ha sido descrito ya en los documentos citados WO 93/16140 y EP 124 850.

De manera ejemplificativa, se obtienen polímeros adecuados mediante la reacción de dimetilamina con epiclor-
 15 hidrina. En este caso se forma una poli(2-hidroxipropilenimina) cuaternizada con 2 grupos metilo sobre el átomo de nitrógeno. En función de su obtención, los aniones están formados por los iones cloruro, que se han disociado de la epiclorhidrina.

En tanto en cuanto los polímeros contengan átomos de nitrógeno cuaternarios, éstos portan una carga positiva
 20 permanente. Sin embargo, los polímeros, que únicamente presentan átomos de nitrógeno secundarios y/o terciarios, portan en solución acuosa a los valores típicos de pH de la aplicación (aproximadamente desde 6 hasta aproximada-
 mente 9) al menos en parte átomos de nitrógeno cargados así mismo de manera positiva como consecuencia de la adición, al menos parcial, de iones de hidrógeno.

Las soluciones polímeras, de conformidad con la invención, pueden ser empleadas para diversas finalidades de
 25 aplicación, a las que se hará referencia con mayor detalle a continuación. Un empleo típico consiste en el despegado/coagulación de partículas de pintura en el agua en recirculación de las instalaciones de pintura con eliminación por lavado en húmedo. Esta aplicación ha sido descrita con mayor detalle, por ejemplo, en la publicación EP 124 850, a la
 30 que se hace aquí referencia expresa. Para este campo de aplicación es preferente que la solución polímera contenga, además de las moléculas polímeras catiónicas, también cationes de metales divalentes o trivalentes, por ejemplo iones de magnesio y/o de calcio y/o de aluminio. La proporción de estos cationes en la solución polímera acuosa, como la
 que se utiliza para el empleo en la coagulación de pinturas, se encuentra situada, por ejemplo, en el intervalo compren-
 dido entre aproximadamente un 1 y aproximadamente un 30% en peso. Estos cationes positivos, altamente cargados,
 35 favorecen el proceso de despegado y/o de floculación de las partículas de pintura. El empleo de los iones de aluminio es preferente. Con el fin de mantener la condición de "pobre en halogenuros", es preferente que los cationes metálicos no sean incorporados en la solución acuosa en forma de halogenuros. En lugar de ello son preferentes los nitratos o
 las sales de los ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, los acetatos. El aluminio puede ser empleado así mismo en
 forma de sulfato.

La presente invención comprende, además, procedimientos para la obtención de las soluciones de conformidad con
 40 la invención, según los cuales se intercambian los iones halogenuro, que están presentes en función de su obtención, por otros aniones. Estos procedimientos pueden estar basados, por su parte, en un intercambio de aniones mediante el empleo de una resina intercambiadora de aniones y, por otro lado, en una filtración a través de una membrana,
 especialmente en una nanofiltración.

La presente invención abarca, por lo tanto, según otro aspecto, un procedimiento para la obtención de una solución
 45 polímera acuosa, que ha sido descrita precedentemente, aportándose sobre un intercambiador de aniones, cargado con iones hidróxido, una solución acuosa, que contiene entre un 1 y un 60% en peso, referido al conjunto de la solución, de al menos un polímero, que presenta, mediante protonización o mediante cuaternización, grupos amino catiónicos y
 50 en la que los iones halogenuro representan más de un 10% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos, reemplazándose los iones halogenuro, al menos en parte, por iones hidróxido.

Para los polímeros preferentes y para sus pesos moleculares así como para los aniones o bien para los ácidos
 55 correspondientes, son válidas las explicaciones que han sido dadas precedentemente.

En el caso del procedimiento con intercambiador de iones es sorprendente el que el intercambiador de aniones
 no sea deteriorado por la solución polímera. Mediante el intercambiador de aniones se reemplazan, en primer lugar,
 los iones halogenuro de la solución polímera por iones hidróxido. Esto conduce a un aumento del valor del pH de la
 60 solución polímera a valores situados por encima de 9. En caso deseado puede reducirse de nuevo el valor del pH al intervalo comprendido entre aproximadamente 6 y aproximadamente 9 mediante la adición de un ácido inorgánico u
 orgánico, que no represente un ácido hidrácido halogenado. Ejemplos de ácidos adecuados han sido citados ya prece-
 dentemente. Con esta finalidad, se reemplazan finalmente los iones halogenuro, al menos en parte, por los aniones de
 otros ácidos. Se indica un agotamiento del intercambiador de aniones cuando el valor del pH de la solución polímera,
 que abandona el intercambiador de iones, ya no se encuentre por encima de 9. El intercambiador de aniones debe ser
 65 regenerado con ayuda de una lejía alcalina fuerte, tal como por ejemplo lejía de hidróxido de sodio, como más tarde,
 cuando se presente este caso.

Cuando se utiliza este procedimiento de intercambiador de aniones es preferente que la viscosidad de la solución polímera (a la temperatura del intercambiador de aniones, por regla general a la temperatura ambiente) presente un valor situado en el intervalo comprendido entre 50 y aproximadamente 200 mPas, por ejemplo un valor de aproximadamente 100 mPas. (La viscosidad puede medirse, por ejemplo, según Brookfield con el husillo LV3 a 100 revoluciones por minuto). Las soluciones polímeras, que se encuentran en el mercado, presentan, de manera usual viscosidades más elevadas como consecuencia de su contenido en polímero. En este caso, es preferente ajustar el intervalo de viscosidades deseado mediante dilución con agua.

Una forma alternativa de realización, de conformidad con la invención, consiste en un procedimiento para la obtención de una solución polímera acuosa, precedentemente descrita, conduciéndose en circuito cerrado, a través de una membrana de nanofiltración, una solución acuosa que contenga entre un 1 y un 60% en peso al menos de un polímero, con relación al conjunto de la solución, que presente grupos aminos catiónicos mediante protonización o mediante cuaternización y en la que los iones halogenuro representen más de un 10% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos y añadiéndose al retentado (que contiene el polímero) de la nanofiltración un ácido inorgánico o un ácido orgánico, que no represente un ácido hidrácido halogenado, o respectivamente una sal soluble en agua de este ácido. Ejemplos de los ácidos adecuados han sido ya citados precedentemente.

También en este caso son válidas, de manera correspondiente, las indicaciones dadas en lo que se refiere, de manera preferente, a los tipos de los polímeros, a los pesos moleculares y a los contraiones o bien a los ácidos correspondientes. Cuando se utiliza la nanofiltración, las soluciones polímeras pueden presentar una viscosidad algo mayor que la que es preferente en el caso del intercambio de aniones. (En este caso son válidas las explicaciones precedentes para las condiciones de medida de la viscosidad). Para la nanofiltración, la viscosidad de la solución polímera se encuentra situada de manera preferente en el intervalo comprendido entre aproximadamente 100 y aproximadamente 400 mPas, de manera especial en el intervalo comprendido entre aproximadamente 150 y aproximadamente 250 mPas. Este puede ser ajustado a su vez mediante diluciones con agua de las soluciones polímeras más viscosas. De manera preferente, en el transcurso del proceso de nanofiltración se aporta al circuito cerrado del retentado (que contiene la solución polímera) además agua completamente desalinizada. Esto facilita el intercambio de los iones halogenuro a través de la membrana de nanofiltración.

Otro aspecto de la presente invención reside en el empleo de la solución polímera, que ha sido descrita precedentemente, para el tratamiento de suspensiones acuosas o de emulsiones acuosas. El objetivo de este tratamiento consiste en la coagulación y/o en la floculación de las partículas suspendidas o emulsionadas en la fase acuosa. Para este empleo, el valor del pH se encuentra en la suspensión acuosa o en la emulsión acuosa, de manera típica, en el intervalo comprendido entre aproximadamente 6 y aproximadamente 9.

Ejemplos concretos de tales suspensiones acuosas o de tales emulsiones acuosas son: lodos acuosos, aguas residuales cargadas con materias sólidas, aguas de proceso procedentes de la industria papelera, aguas de proceso procedentes de la obtención o bien de la elaboración de carbón, de mineral o de minerales, las aguas en circuito cerrado en los circuitos cerrados de refrigeración, las aguas en circuito cerrado de las instalaciones de pintura con eliminación por lavado en húmedo así como las aguas en circuito cerrado para liberar a los gases de polvo, por ejemplo de gases de humo. En el tratamiento de los lodos acuosos, la solución polímera, de conformidad con la invención, sirve como agente para la eliminación del agua. Es decir que se favorece la separación de los lodos acuosos bajo la acción de la fuerza de la gravedad o bajo la acción de fuerzas de aceleración artificiales, en una fase acuosa y en una fase de materia sólida, pobre en agua. En el caso de aguas residuales, cargadas con materia sólida, puede tratarse de cualquier tipo de aguas residuales comunales o, de manera especial, de aguas residuales industriales, en las que estén suspendidas partículas de materia sólida. En el caso de las aguas procedentes de procesos de la industria papelera, se separan por floculación especialmente fibras de celulosa y, en caso dado, materiales de carga. Esto puede facilitar, por un lado, la fabricación del papel sobre los tamices o bien sobre las mantas de filtración y, por otro lado, puede servir para el tratamiento de las aguas residuales procedentes de la industria papelera. Las partículas de pintura emulsionadas o bien suspendidas, procedentes del agua en circuito cerrado de las instalaciones de pintura se despegan o se coagulan mediante la acción de los polímeros catiónicos. De conformidad con la configuración de la instalación y de otros componentes en el agente de coagulación aportado, pueden flotarse o sedimentarse los coágulos de pintura.

En las aplicaciones, que han sido enumeradas precedentemente a título de ejemplo, se enlazan las moléculas polímeras en los lodos formados o en los coágulos formados y son descargadas con éstos a partir de la fase acuosa. De este modo la fase acuosa se empobrece en polímero. Esto se compensa, de manera usual, mediante la nueva dosificación, de manera continua o de manera discontinua de las cantidades de polímero descargadas a las suspensiones o a las emulsiones acuosas que deben ser sometidas al tratamiento. La cantidad correspondiente depende de las condiciones concretas y tiene que ser determinada con ayuda de ensayos prácticos. Como valor orientativo puede servir el hecho de aportar a las suspensiones o a las emulsiones acuosas, que deben ser sometidas al tratamiento, una cantidad de la solución polímera acuosa, de conformidad con la invención, por hora en tiempo de trabajo tal, que corresponda a una modificación de la concentración del polímero en la suspensión o en la emulsión situada en el intervalo comprendido entre 0,1 y 50 ppm por hora.

Tal como se ha indicado ya en el preámbulo, en tales aplicaciones se observa la ventaja de la presente invención: en el caso de la dosificación adicional de la solución polímera en las suspensiones o en las emulsiones, que deben ser sometidas a tratamiento, se aporta una pequeña cantidad de iones halógeno o incluso no se aportan iones halógeno. En la fase acuosa, que se conduce por regla general durante semanas hasta meses o incluso años en el circuito cerrado, no

ES 2 318 788 T3

se establece un mayor peligro de corrosión como consecuencia de las concentraciones crecientes en iones halogenuro, especialmente en iones cloruro. De este modo se prolongan los intervalos a los que debe intercambiarse finalmente el agua en circuito cerrado, frente a la forma de trabajo actual.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una solución acuosa, que contiene entre un 1 y un 60% en peso de, al menos, un polímero, referido al conjunto de la solución, que presenta grupos amino catiónicos mediante protonización o mediante cuaternización, no representando los iones halogenuro más de un 10% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos, **caracterizado** porque se conduce en circuito cerrado, a través de una membrana de nanofiltración, una solución acuosa, que contiene entre un 1 y un 60% en peso al menos de un polímero, con relación al conjunto de la solución, que presenta grupos amino catiónicos mediante protonización o mediante cuaternización y en la que los iones halogenuro no representan más de un 10% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos y se aporta al retentado de la nanofiltración un ácido inorgánico o un ácido orgánico, que no represente un ácido hidrácido halogenado, o respectivamente una sal soluble en agua de este ácido.

2. Procedimiento para la obtención de una solución acuosa según la reivindicación 1, **caracterizado** porque no está presente más de un 1% en moles, de manera preferente no está presente más de un 0,5% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos en forma de iones halogenuro.

3. Procedimiento para la obtención de una solución acuosa según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque al menos el 90% en moles, preferentemente al menos el 99% en moles, de manera especial al menos el 99,5% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos se elige entre los iones hidróxido, los iones sulfato, los iones fosfato, los iones borato, los iones nitrato y entre aniones de ácidos orgánicos.

4. Procedimiento para la obtención de una solución acuosa según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el polímero se elige entre las polialquileniminias catiónicas, especialmente entre las polietileniminias protonizadas o cuaternizadas, las polipropileniminias protonizadas o cuaternizadas, las poli(2-hidroxipropilen-iminas) protonizadas o cuaternizadas, las amidoaminas protonizadas o cuaternizadas y entre los copolímeros que contienen grupos constituyentes de 1,2-etanodiamina protonizados o alquilados.

5. Empleo de una solución acuosa que contiene, con relación al conjunto de la solución, entre un 1 y un 60% en peso al menos de un polímero, que presenta grupos amino catiónicos mediante protonización o mediante cuaternización, no representando los iones halogenuro más de un 10% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos, para el tratamiento de suspensiones acuosas o de emulsiones acuosas.

6. Empleo según la reivindicación 5, **caracterizado** porque no está presente más de un 1% en moles, de manera preferente no está presente más de un 0,5% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos en forma de iones halogenuro.

7. Empleo según la reivindicación 5 o 6, **caracterizado** porque al menos el 90% en moles, de manera preferente al menos el 99% en moles, de manera especial al menos el 99,5% en moles de los contraiones de los grupos amino catiónicos se elige entre los iones hidróxido, los iones sulfato, los iones fosfato, los iones borato, los iones nitrato y entre aniones de ácidos orgánicos.

8. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado** porque el polímero se elige entre las polialquileniminias catiónicas, especialmente entre las polietileniminias protonizadas o cuaternizadas, las polipropileniminias protonizadas o cuaternizadas, las poli(2-hidroxipropilen-iminas) protonizadas o cuaternizadas, las amidoaminas protonizadas o cuaternizadas y entre copolímeros que contengan grupos constituyentes de 1,2-etanodiamina protonizados o alquilados.

9. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque la solución acuosa contiene, además, iones metálicos divalentes y/o trivalentes, de manera preferente iones de magnesio y/o de calcio y/o de aluminio.

10. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado** porque las suspensiones acuosas o las emulsiones acuosas, que deben ser sometidas al tratamiento, se eligen entre: lodos acuosos, aguas residuales cargadas con materias sólidas, aguas de proceso procedentes de la industria papelera, aguas de proceso procedentes de la obtención o bien de la elaboración de carbón, de mineral o de minerales, las aguas en circuito cerrado en los circuitos cerrados de refrigeración, las aguas en circuito cerrado de las instalaciones de pintura, las aguas en circuito cerrado para liberar a los gases de polvo.

11. Empleo según una o varias de las reivindicaciones 5 a 10, **caracterizado** porque se aporta a las suspensiones acuosas o a las emulsiones acuosas, que deben ser sometidas al tratamiento, una cantidad de la solución acuosa por hora de tiempo de trabajo tal, que corresponda a una variación de la concentración del polímero en la suspensión o en la emulsión situada en el intervalo comprendido entre 0,1 y 50 ppm por hora.