

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 462**

51 Int. Cl.:

B01J 39/04 (2007.01)
B01J 49/00 (2007.01)
B01J 47/02 (2007.01)
B01J 47/14 (2007.01)
C02F 1/42 (2006.01)
G03F 7/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2014 E 14197283 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2889084**

54 Título: **Proceso para la recuperación mejorada de hidróxido de onio a partir de composiciones que contienen residuos de proceso**

30 Prioridad:

30.12.2013 US 201314143908

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.09.2017

73 Titular/es:

**SACHEM, INC. (100.0%)
821 East Woodward Street
AustinTexas 78704, US**

72 Inventor/es:

**WONG, SHARON y
OTOGAWA, RYUICHI**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 632 462 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

Proceso para la recuperación mejorada de hidróxido de onio a partir de composiciones que contienen residuos de proceso

Campo técnico

La presente invención se refiere a la recuperación de hidróxidos de onio a partir de residuos de proceso tal como hidróxido de tetrametilamonio de residuos de proceso fotosensibles.

Antecedentes

Los hidróxidos de onio, tal como hidróxido de tetrametilamonio, se usan en el procesamiento de semiconductores y en el procesamiento de dispositivos de pantalla plana, por ejemplo, dispositivo de pantalla de cristal líquido (LCD). Las preocupaciones medioambientales y económicas llevan al deseo de reciclar materiales, incluyendo materiales tal como los hidróxidos de onio usados en el procesamiento de semiconductores y dispositivos de pantalla plana. Los materiales tal como los hidróxidos de onio y las sales de onio son el objeto de regulaciones medioambientales bastante rigurosas. La producción de nuevos hidróxidos de onio y sales de onio es más cara que lo es el reciclado de hidróxidos de onio y sales de onio usados. El uso de materiales tal como hidróxidos de onio en el procesamiento de semiconductores y dispositivos de cristal líquido inevitablemente contamina los hidróxidos de onio con residuos de proceso tal como residuos fotosensibles. Mientras que la eliminación de la mayoría de los residuos de proceso y recuperación de hidróxidos de onio de mezclas de desecho de tal procesamiento se conoce, se ha mostrado bastante difícil eliminar eficazmente residuos de procesos tal como residuos fotosensibles y materiales de tales mezclas de desechos sin crear problemas en el proceso de reciclado. En procesos de intercambio iónico para reciclar iones onio, los problemas incluyen canalización, avance temprano y pérdida resultante de la capacidad de intercambio iónico, como resultado de la presencia de los residuos del proceso. Para satisfacer esta necesidad y superar estos problemas, en general ha sido necesario realizar tales operaciones de recuperación a un nivel de eficacia que es menor que la teóricamente posible basado en la carga de hidróxidos de onio en las mezclas de desechos y la capacidad de intercambio iónico conocida de las resinas de intercambio iónico usadas para tal recuperación, puesto que hasta ahora ha sido imposible lograr la eliminación de tales contaminantes de mezclas de desecho que contienen hidróxidos de onio reciclados a mayores eficacias. Por tanto, se ha demostrado difícil reciclar materiales tales como los hidróxidos de onio usados en el procesamiento de semiconductores y dispositivos de pantalla plana para su reutilización en el procesamiento posterior de semiconductores y dispositivos de pantalla plana. La patente en EE UU No. 6.508.940 divulga la recuperación de hidróxidos de onio de soluciones que contienen hidróxidos de onio y/o sales de onio usando un material de intercambio catiónico y una base. La eliminación de residuos tal como residuos fotosensibles de soluciones de hidróxidos y sales de onio recicladas ha sido un problema de mucho tiempo, y permanece una necesidad para tales métodos, si materiales tales como hidróxidos y sales de onio se van a reciclar con éxito y económicamente para uso en las aplicaciones más exigentes, tal como en procesamiento de semiconductores y dispositivos de pantalla plana.

Compendio

La presente invención proporciona una solución al problema de reciclar soluciones de hidróxidos de onio al tiempo que se eliminan eficazmente residuos de proceso tal como residuos fotosensibles para recuperar hidróxidos de onio aceptables para la reutilización de las soluciones de hidróxidos o sales de onio recuperadas en las aplicaciones más exigentes.

El objeto se alcanza mediante un proceso según la reivindicación 1. Las formas de realización preferidas se divulgan en las subreivindicaciones.

La presente invención proporciona un proceso de recuperación en el que se añade un tensioactivo seleccionado a una solución de desechos que contiene residuos que contiene un compuesto onio, y usando una resina de intercambio catiónico. Las soluciones de desechos también contienen residuos fotosensibles grabados que se usan extensamente en fabricaciones de semiconductores y pantallas planas de TFT-LCD. El tensioactivo es un polímero no iónico, soluble en agua que comprende unidades repetitivas de monómeros de carbono y sustituyentes hidroxilo, que tiene un peso molecular típicamente entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 2.000.000. Según pasa el material de desecho a través de la resina de intercambio catiónico y los iones onio en el mismo son absorbidos por la resina de intercambio catiónico, el pH de la solución de desecho disminuye sustancialmente, desde un pH en el intervalo de aproximadamente 13-14 hasta un pH en el intervalo de aproximadamente pH 3 a aproximadamente pH 4. Los residuos fotosensibles en general son insolubles a pH bajo, y si no se realiza ninguna acción, precipitarán en o sobre el medio de intercambio catiónico produciendo mala distribución de flujo y utilización ineficaz de la capacidad de intercambio catiónico del medio. Según la presente invención, la adición del tensioactivo seleccionado aumenta la solubilidad de los residuos fotosensibles cuando la molécula de tensioactivo se envuelve alrededor de las cadenas del polímero fotosensible. Como resultado, los fotosensibles permanecen solubles y se pueden eliminar sin problemas de la columna sin aumento significativo de la presión o restricción del flujo.

Según una forma de realización de la presente invención, se proporciona un proceso para recuperar un hidróxido de onio de una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso, que incluye:

5 proporcionar una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso;
 añadir una cantidad de un tensioactivo a la composición para obtener una composición modificada por tensioactivo, en donde la cantidad de tensioactivo añadido es la concentración mínima requerida para mantener la solubilidad del residuo de proceso;
 proporcionar un medio de intercambio catiónico;
 10 recoger los iones onio aplicando la composición modificada por tensioactivo al medio de intercambio catiónico en donde los iones onio se unen a y son retenidos por el medio de intercambio catiónico y el residuo de proceso y el tensioactivo no se unen al medio de intercambio catiónico y sustancialmente no son retenidos por el medio de intercambio catiónico; y
 recuperar los iones onio del medio de intercambio catiónico como un hidróxido de onio aplicando una composición de hidróxido que contiene cationes al medio de intercambio catiónico.

15 En una forma de realización, el proceso comprende además cargar el medio de intercambio catiónico en al menos un recipiente. En una forma de realización, el proceso comprende además cargar el medio de intercambio catiónico en al menos dos recipientes conectados en serie, en el que un primer efluente de un primer recipiente de los al menos dos recipientes se puede aplicar como alimentación al segundo recipiente de los al menos dos recipientes.
 20 En algunas formas de realización, el recipiente es una columna.

En una forma de realización, en la recogida, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico en el primer recipiente, el primer efluente se aplica como la alimentación al segundo recipiente, y la recuperación se lleva a cabo en al menos el primer recipiente cuando un cambio de pH predeterminado se detecta en un segundo efluente del segundo recipiente.

25 En una forma de realización, en la recogida, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico en el primer recipiente, el primer efluente se aplica como alimentación al medio de intercambio catiónico en el segundo recipiente, y un segundo efluente del segundo receptor se aplica como alimentación al medio de intercambio catiónico en un tercer recipiente de los al menos dos recipientes y se obtiene un tercer efluente.

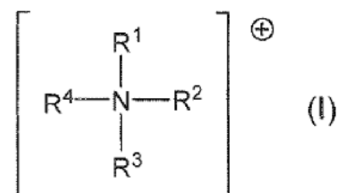
30 En una forma de realización, la recogida sigue hasta que se detecta un cambio de pH predeterminado en el tercer efluente del tercer recipiente.

35 En una forma de realización, la recuperación se lleva a cabo después de la detección del cambio de pH predeterminado.

40 En una forma de realización, después de la detección del cambio de pH predeterminado, el tercer efluente se alimenta a un cuarto recipiente, y la recogida continúa.

En una forma de realización, el residuo de proceso comprende un residuo fotosensible.

45 En una forma de realización, el onio es un amonio cuaternario. En una forma de realización, el amonio cuaternario tiene la fórmula general (I):



50 en donde en la fórmula (I), R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono. En una forma de realización, cada R es metilo, y en otra forma de realización cada R es butilo.

55 En una forma de realización, el tensioactivo es un tensioactivo no iónico que contiene hidroxilo. En una forma de realización, el tensioactivo es una hidroxialquilcelulosa, en donde el alquilo es metilo, etilo, propilo o butilo. En una forma de realización, el tensioactivo es una hidroxietilcelulosa. En una forma de realización, la hidroxietilcelulosa tiene un peso molecular en el intervalo de 10.000 a 1.000.000, o de 100.000 a 500.000, preferiblemente 250.000.

En una forma de realización, el tensioactivo no iónico que contiene hidroxilo es un poli(etilenglicol) que tiene un peso molecular en el intervalo de 20.000 a 2.000.000, preferiblemente 200.000.

En una forma de realización, el tensioactivo es un poli(alcohol vinílico) (PVA) que tiene un peso molecular en el intervalo de 20.000 a 2.000.000, preferiblemente de 66.000 a 80.000.

En una forma de realización, el tensioactivo es una goma guar.

En una forma de realización, la cantidad del tensioactivo seleccionado en la composición modificada por tensioactivo está en el intervalo desde aproximadamente 10 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm basado en la cantidad total de la composición modificada por tensioactivo.

En una forma de realización, el hidróxido que contiene catión es hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

En una forma de realización, el proceso incluye además regenerar el medio de intercambio catiónico aplicando un ácido al medio de intercambio catiónico.

Según formas de realización de los procesos de la presente invención, los residuos tales como residuos fotosensibles se pueden eliminar y soluciones de hidróxidos y/o sales de onio recicladas se pueden recuperar para purificación adicional y reutilización final en el procesamiento de semiconductores y dispositivos de pantalla plana.

Por tanto, la presente invención aborda el problema de reciclar composiciones que contienen hidróxidos y sales de onio para proporcionar soluciones de hidróxido de onio de alta pureza. Los hidróxidos de onio de alta pureza reciclados obtenidos por el proceso de la presente invención contienen niveles muy bajos de residuos de procesamiento tal como residuos fotosensibles, y son aceptables para uso de los materiales reciclados en usos exigentes, tal como en el procesamiento de semiconductores y dispositivos de pantalla plana.

Breve descripción de las figuras

Las figuras 1A, 1B y 1C son representaciones esquemáticas de tres formas de realización de un sistema para uso en un proceso para recuperar un hidróxido de onio de una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso según ciertas formas de realización de la invención.

La figura 2 es un gráfico que representa la variación en la altura de lecho normalizada para columnas con y sin tensioactivo, según ciertas formas de realización de la invención y ejemplos comparativos.

La figura 3 es un gráfico que representa la variación en la presión y el pH para columnas con y sin tensioactivo, según ciertas formas de realización de la invención y ejemplos comparativos.

Se debe apreciar que los pasos y estructuras de proceso descritos en el presente documento pueden no proporcionar un sistema o flujo de proceso completo para llevar a cabo un proceso de reciclado para soluciones de hidróxidos y/o sales de onio, tal como se usaría en una instalación de reciclaje para tales materiales. La presente invención se puede practicar junto con técnicas y aparatos actualmente usados en la técnica, y solo se incluyen tanto de los materiales, aparatos y pasos de procesos comúnmente practicados como sean necesarios para un entendimiento de la presente invención.

Descripción detallada

Como se ha expuesto anteriormente, la presente invención se refiere a un proceso para recuperar un hidróxido de onio de una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso. Las soluciones de hidróxidos de onio y/o sales de onio aplicadas al presente proceso se pueden recuperar de, por ejemplo, procesamiento de semiconductores o pantallas de cristal líquido y de otros procesos que incluyen el uso de soluciones de hidróxidos y/o sales de onio. En una forma de realización, la presente invención es aplicable a soluciones de hidróxido de onio. En una forma de realización, la presente invención es aplicable a soluciones de sales de onio. En una forma de realización, los hidróxidos de onio obtenidos con la presente invención se pueden purificar además por procesos que conocen los expertos en la materia. Tales procesos de conversión incluyen los divulgados en la patente en EE UU del presente solicitante No. 6.508.940, así como en las patentes en EE UU comúnmente cedidas No. 6.787.021; 6.217.743; 6.207.039; 5.968.338; 5.951.845; 5.910.237; 5.868.916; 5.853.555 y 5.833.832, que enseñan la conversión de sales de onio a hidróxidos de onio y la purificación de los hidróxidos de onio por varios métodos. Mientras que esos procesos y divulgaciones se refieren a la conversión y purificación de hidróxidos de onio, la presente invención principalmente se refiere a reciclar tales soluciones de hidróxidos de onio y/o sales de onio, y en particular a eliminar residuos tal como residuos fotosensibles de las soluciones de hidróxido de onio y/o sales de onio recicladas para la reutilización de las soluciones de hidróxido de onio y/o sales de onio recicladas en las industrias más exigentes, tal como industrias de semiconductores y dispositivos de pantalla plana. En una forma de realización, la presente invención es aplicable a composiciones que contienen principalmente hidróxidos de onio y, en algunos casos, alguna cantidad de las sales correspondientes. Por tanto, la referencia en el presente documento a iones onio incluye tanto el hidróxido de onio como la sal.

Por tanto, en una forma de realización, la presente invención proporciona un proceso para recuperar un hidróxido de onio de una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso, que incluye:

5 proporcionar una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso;
añadir una cantidad de un tensioactivo a la composición para obtener una composición modificada por tensioactivo;
proporcionar un medio de intercambio catiónico;
recoger los iones onio aplicando la composición modificada por tensioactivo al medio de intercambio catiónico en
10 donde los iones onio se unen a y son retenidos por el medio de intercambio catiónico y el residuo de proceso y el
tensioactivo no se unen al medio de intercambio catiónico y sustancialmente no son retenidos por el medio de
intercambio catiónico; y
recuperar los iones onio del medio de intercambio catiónico como un hidróxido de onio aplicando una composición
de hidróxido que contiene cationes al medio de intercambio catiónico.

15 Como se usa en el presente documento, "recogida", cuando se aplica a iones onio, se refiere a la captura de iones
onio por un medio de intercambio catiónico. Por tanto, los iones onio se "recogen" de la composición que comprende
iones onio y un residuo de proceso.

20 Como se usa en el presente documento, "recuperación", cuando se aplica a iones onio, se refiere a la extracción de
los iones onio recogidos del medio de intercambio catiónico, mediante aplicación, por ejemplo, de una base fuerte,
tal como hidróxido de sodio, al medio. Por tanto, los iones onio se "recuperan" del medio de intercambio catiónico.

25 La siguiente descripción detallada proporciona detalles adicionales que se refieren a este proceso. Los expertos en
la materia conocen o pueden desarrollar fácilmente detalles adicionales, basándose en las siguientes descripciones
y ejemplos.

Hidróxidos de onio y sales de onio orgánicos

30 En una forma de realización, la composición que contiene iones onio y un residuo de proceso puede comprender un
hidróxido de onio orgánico y/o sal de onio orgánica. Los hidróxidos y sales de onio orgánicos adecuados para la
presente invención incluyen hidróxidos de onio orgánicos tal como hidróxidos de amonio cuaternario, hidróxidos de
fosfonio cuaternario, hidróxidos de sulfonio terciario, hidróxidos de sulfoxonio terciario e hidróxidos de imidazolio, y
las sales correspondientes. En el presente documento, cualquier referencia a "hidróxido y/o sal de onio" se refiere a
35 cualquiera o ambos de hidróxido de onio orgánico y/o sal de onio orgánica, a menos que claramente,
específicamente se limite a uno o el otro.

40 En la siguiente descripción de iones onio ejemplares, las formas de realización específicas mostradas a continuación
son los hidróxidos. Se debe entender que en la siguiente divulgación, a menos que específicamente se limite a
hidróxidos de onio, se incluyen las correspondientes sales de onio, puesto que tanto el hidróxido como la(s) sal(es)
pueden estar presentes en la composición que contiene iones onio y un residuo de proceso. Los expertos en la
materia entenderán que la sal de onio se puede determinar basado en la divulgación que se refiere a los hidróxidos
de onio, con ajustes apropiados para la carga en el anión que forma la sal de onio. Es decir, donde se forma la sal a
partir de un ion (catión) onio individualmente cargado y un anión individualmente cargado, tal como un haluro, habrá
un ion onio individual para cada anión, y donde se forma la sal a partir de un ion onio individualmente cargado y un
anión doblemente cargado, tal como un sulfato SO_4^{2-} , habrá dos iones onio para cada anión doblemente cargado.

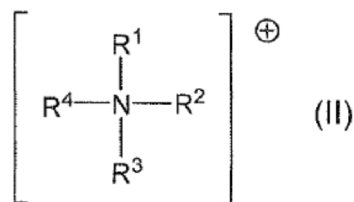
45 Los posibles aniones en las sales de onio incluyen aniones de ácidos comunes. Tales aniones incluyen, por ejemplo,
un ion haluro, un anión sulfato, hidrogenosulfato o alquilsulfato, un anión carboxilato, un anión nitrato, un anión
carbonato, bicarbonato o alquilbicarbonato, un anión fosfato, hidrogenofosfato o dihidrogenofosfato, un anión
sulfonato, un anión alquilsulfonato, etc. Por tanto, en una forma de realización, en la siguiente fórmula (I), el grupo
50 OH se puede sustituir con un grupo "X", donde la X representa al anión, y "x" puede ser un valor entero o un valor no
entero, tal como 1/2 o 1/3. En otra forma de realización, el número de fracciones onio A se puede seleccionar para
equilibrar un número entero de grupos "X" según sea necesario para obtener una sal equilibrada, neutra.

55 En una forma de realización, los hidróxidos de onio se pueden, en general, caracterizar por la fórmula (I):



60 en donde A es un grupo onio y x es un número entero igual a la valencia de A. Los ejemplos de grupos onio incluyen
grupos amonio, grupos fosfonio, grupos sulfonio, sulfoxonio e imidazolio. Como se ha indicado anteriormente, un
anión adecuado se puede sustituir por el hidróxido, para formar la correspondiente sal de onio.

En una forma de realización, el onio es un amonio cuaternario. En una forma de realización, el ion amonio
cuaternario tiene una fórmula general (II):



5 en donde en la fórmula (I), R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo alquilo sin ramificar o ramificado que contiene de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono. En una forma de realización, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ es metilo, y en otra forma de realización, cada R¹, R², R³ y R⁴ es butilo. En formas de realización en las que los otros iones onio mencionados están presentes, los grupos R en cada una de tales fracciones onio se pueden seleccionar del mismo grupo de R¹, R², R³ y R⁴, según sea apropiado respecto al número de grupos R presentes en cualquier fracción onio determinada. Es decir, para sulfonio y sulfoxonio, cada uno de los cuales contiene tres grupos R, R¹, R² y R³, y para imidazolio, que contiene dos grupos R, R¹ y R², cada uno de tal grupo R es como se ha definido anteriormente para la fracción de amonio cuaternario.

10 La concentración del hidróxido y/o sal de onio en la composición que contiene iones onio y un residuo de proceso de la presente invención puede variar hasta aproximadamente el 25% en peso de la composición reciclada. En una forma de realización, la concentración del hidróxido y/o sal de onio está en un intervalo desde aproximadamente el 1% en peso hasta aproximadamente el 20% en peso, y en otra forma de realización, la concentración del hidróxido y/o sal de onio está en un intervalo desde aproximadamente el 2% en peso hasta aproximadamente el 10% en peso, todas las concentraciones basadas en el peso total de la composición reciclada que contiene iones onio y un residuo de proceso. Concentraciones mayores se pueden diluir para uso en el proceso de la presente invención.

20 Resina de intercambio iónico

En una forma de realización, el proceso de la presente invención se lleva a cabo usando cualquier resina de intercambio catiónico adecuada, conocida, por ejemplo, cualquiera de una resina de intercambio catiónico ácida fuerte o una resina de intercambio catiónico ácida débil. Se prefiere llevar a cabo el proceso de la presente invención usando una resina de intercambio catiónico ácida débil, ya que la forma ácida débil funciona satisfactoriamente y así no es necesario usar una resina ácida más fuerte. Experimentos sugieren que las resinas de intercambio catiónico ácidas fuertes, tal como resinas de ácido sulfónico, pueden ser menos o nada útiles en la presente invención. Sin embargo, puede ser posible usar una resina de intercambio iónico ácida fuerte en las condiciones apropiadas, como se sabe en la técnica.

30 Las resinas de intercambio iónico ácidas débiles adecuadas están comercialmente disponibles. La presente invención no se limita a cualquier resina de intercambio iónico ácida débil particular. En general, las resinas de intercambio iónico ácidas débiles son resinas de tipo carboxilato, en las que los sitios "activos" son grupos carboxilo.

35 Los medios de intercambio iónico ácidos débiles comercialmente disponibles incluyen, por ejemplo, resinas de intercambio catiónico débilmente ácidas basadas en acrílico tal como PUROLITE7, disponible de The Purolite Company; DIAION7, disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; DOWEX7 y AMBERLITEJ, disponibles de The Dow Chemical Co; o LEWATIT7, disponible de Lanxess AG. Las resinas ácidas débiles específicas adecuadas las puede seleccionar el experto en la materia. Los ejemplos de medios de intercambio iónico ácidos débiles posiblemente adecuados que se pueden usar según la presente invención se divulgan, por ejemplo, en las patentes en EE UU No. 4.595.508, 5.665.783 y 6.508.940, y no se pretende que sean limitantes del ámbito de la invención. Cada una de las patentes anteriores se puede consultar para información adicional sobre varias resinas de intercambio iónico ácidas débiles que enseñan tales resinas. Los medios de intercambio iónico adecuados los pueden seleccionar los expertos en la materia, y pueden variar, por ejemplo, basado en los iones onio específicos y residuos de proceso específicos con los que se trata en el proceso específico que genera la composición que se va a reciclar.

45 Recipiente o columna de intercambio iónico

50 En una forma de realización, el proceso de la presente invención se lleva a cabo en cualquier recipiente adecuado conocido en el que los procesos de intercambio iónico se llevan a cabo de forma rutinaria. En una forma de realización, el recipiente es o incluye una columna, en la que el medio de intercambio iónico ácido débil se carga en una columna de tamaño y forma adecuados. El experto en la materia puede seleccionar adecuadamente el tamaño y forma del recipiente o columna, basado en el volumen de la composición que se va a tratar, las concentraciones tanto de los iones onio como el residuo de proceso en la composición, y otros factores conocidos en la técnica de las separaciones cromatográficas. En una forma de realización, el proceso se lleva a cabo en al menos dos columnas conectadas en una relación en serie, y en una forma de realización en al menos tres columnas conectadas en serie. En una forma de realización, cada columna está orientada verticalmente para permitir el paso de al menos algunos materiales líquidos a través de la columna por gravedad. Como entenderán los expertos en la materia, también se

5 puede usar una bomba en una columna que fluye bien hacia abajo o hacia arriba, por ejemplo, para aumentar la velocidad de flujo que se obtendría por gravedad solo, o por otras razones. Como también se entenderá, si la columna está orientada verticalmente, para obtener flujo contracorriente, es decir, para tener el flujo de líquido hacia arriba a través de la columna, se puede usar una bomba u otro medio. Tal otro medio puede incluir, por ejemplo, un depósito de material líquido mantenido en una posición por encima de la columna, de modo que la gravedad se pueda usar como la fuerza motriz para el flujo de contracorriente del material líquido hacia arriba a través de la columna. Se puede usar cualquier medio de transferencia de líquido adecuado conocido en la técnica.

10 En una forma de realización, la columna está formada de un material relativamente inerte o químicamente no reactivo. Por tanto, en una forma de realización, la columna puede estar fabricada de un vidrio o en otra forma de realización de un polímero fluorado. Los polímeros fluorados tienen excelente resistencia a varios solventes y productos químicos, incluyendo solventes orgánicos y bases fuertes, y se pueden usar. Los ejemplos incluyen polietileno, polipropileno, Teflon⁷, AVATREL7, un polinorborno funcionalizado de BFGoodrich, fluoruro de polivinilideno (PVDF), Dyneon™ THV Fluorothermoplastic (un terpolímero fluorado de 3M, St. Paul Minn.), HOSTAFLO™ TF 5035 (un PTFE modificado con un perfluoroalquil éter de 3M), etileno propileno fluorado (FEP), politetrafluoroetileno (PTFE), y polímero perfluoroalcoxi (PFA), entre otros. Se puede seleccionar cualquier material adecuado para uso como la columna.

20 Como se reconocerá, no es necesario que el recipiente o la columna esté orientado en ninguna dirección u orientación particular. El recipiente puede ser vertical, horizontal, enrollado u organizado de cualquier manera adecuada, siempre que se pueda cargar con el medio de intercambio iónico y que los líquidos apropiados puedan pasar a través del recipiente de una manera en que todo el líquido puede entrar en contacto con el medio de intercambio iónico.

25 Las figuras 1A, 1B y 1C son representaciones esquemáticas de tres formas de realización de un sistema para uso en un proceso para recuperar un hidróxido de onio de una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso según ciertas formas de realización de la invención.

30 La figura 1A representa una forma de realización de un único recipiente de un sistema para uso en la presente invención. Como se muestra en la figura 1A, se proporciona una alimentación cruda, que contiene una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso. A esta alimentación cruda, se añade un tensioactivo y la alimentación cruda combinada con el tensioactivo se bombea por la bomba P en el recipiente. Como se muestra en la figura 1A, el recipiente se proporciona con y contiene un lecho de medio de intercambio catiónico, e inicialmente, tiene una altura de lecho inicial, mostrada como "altura de lecho inicial 1X". La presión de la alimentación al recipiente se sigue por un indicador de presión IP. Según se bombea la alimentación cruda combinada con el tensioactivo al recipiente, los iones onio son absorbidos por el medio de intercambio catiónico, y el tensioactivo y cualquier resina fotosensible u otro residuo en la alimentación permanece soluble o dispersado y pasa a través del recipiente, y se recoge y envía para eliminación según sea apropiado. Por tanto, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico durante lo cual los iones onio se unen a y son retenidos por el medio de intercambio catiónico y el residuo de proceso y el tensioactivo no se unen al medio de intercambio catiónico y sustancialmente no son retenidos por el medio de intercambio catiónico, según la presente invención.

45 Como se ha indicado, la presión de la alimentación se sigue mediante el indicador de presión, IP, para proporcionar una indicación adicional de posible bloqueo de la columna por residuos de proceso precipitados. Si se produce precipitación, la contrapresión aumentará en el recipiente o columna, y esto se puede observar en el indicador de presión.

50 Aun refiriéndose a la figura 1A, según sigue el paso de recogida del proceso inventivo, el lecho del medio de intercambio catiónico se hincha debido a la absorción de los iones onio, y se puede hinchar hasta dos veces o más el volumen original, como se representa por "altura de lecho inicial 2X" y "altura de lecho inicial 3X". En general, durante el paso de recogida del proceso de la presente invención, la resina de intercambio catiónico se hinchará hasta más de 2X, pero menos de 3X, su altura de lecho inicial. Si el hinchamiento total es demasiado pequeño, puede indicar que cualquier fotosensible u otro residuo ha bloqueado parcialmente el recipiente y producido canalización del flujo, y la utilización incompleta de la capacidad de absorción de iones onio del medio de intercambio catiónico. Se prefiere que la altura del lecho aumente hasta al menos 2,3X la altura de lecho inicial. Como se sabe en la técnica, el hinchamiento del medio de intercambio catiónico resulta de la sustitución de los iones hidrógeno, H⁺, unidos iónicamente a los sitios aniónicos del medio de intercambio catiónico, por los iones onio mucho mayores, tal como el ion tetrametilamonio, TMA⁺, que sustituye a los iones hidrógeno y se une iónicamente a los sitios aniónicos.

60 En una forma de realización, el progreso de la absorción de iones onio por el medio de intercambio catiónico se sigue siguiendo el pH del efluente del recipiente. Como se entenderá, según se extraen los iones onio de la alimentación, el pH del fluido en el recipiente disminuirá, por ejemplo, a un valor en el intervalo desde aproximadamente pH 3 hasta aproximadamente pH 4. Siempre que el pH del efluente del recipiente permanezca en el intervalo bajo, se puede asumir con seguridad que la capacidad de iones onio de la columna no se ha alcanzado. Cuando el pH observado del efluente del recipiente empieza a subir, por ejemplo, a pH 6, esto significa que algunos

iones onio pueden estar escapando de la columna y se puede considerar que la columna ha alcanzado su capacidad de absorción de iones onio. En este punto, la alimentación al recipiente se para.

5 Cuando el medio de intercambio catiónico ha absorbido los iones onio hasta su capacidad iónica, el recipiente se puede enjuagar con agua adicional, o una solución del mismo tensioactivo como un enjuague, seguido por un enjuague de agua. Los iones onio se pueden recuperar el medio de intercambio catiónico como un hidróxido de onio aplicando una composición de hidróxido que contiene catión seleccionada al medio de intercambio catiónico, y después el hidróxido de onio recuperado se puede purificar adicionalmente si se necesita. Los iones onio se pueden recuperar como el correspondiente hidróxido de onio aplicando una base inorgánica fuerte tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio, o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. En una forma de realización, la base fuerte es una base fuerte muy purificada que contiene niveles muy bajos de otros iones metálicos y otras impurezas. Tales bases inorgánicas fuertes, muy purificadas están comercialmente disponibles. En general, se prefiere hidróxido de sodio debido al coste y disponibilidad de material de alta pureza.

10 15 Se indica que la capacidad iónica de un medio de intercambio catiónico puede variar si alguna parte del medio se bloquea por residuo de proceso precipitado. La presente invención se dirige a evitar este problema añadiendo el tensioactivo para mantener el residuo de proceso en un estado solubilizado, de modo que no precipitará y por tanto bloqueará parte del medio de intercambio catiónico y reducirá la capacidad iónica del medio.

20 Por tanto, en la forma de realización de la figura 1A, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico en un recipiente hasta que un cambio de pH predeterminado se detecta en el efluente del recipiente, que indica que el medio de intercambio catiónico ha alcanzado su capacidad de absorción de cationes.

25 En algunas formas de realización, se pueden usar múltiples recipientes para el proceso.

30 La figura 1B representa una forma de realización de dos recipientes de un sistema para uso en la presente invención. Como se muestra en la figura 1B, como el sistema de la figura 1A, se proporciona una alimentación cruda, que contiene una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso. A esta alimentación cruda, se añade un tensioactivo y la alimentación cruda combinada con el tensioactivo se bombea por una bomba P en el primer recipiente. Como se muestra en la figura 1B, cada recipiente se proporciona con y contiene un lecho de medio de intercambio catiónico, e inicialmente, tiene una altura de lecho inicial, mostrada como "altura de lecho inicial 1X". La presión de la alimentación a cada recipiente se sigue por un indicador de presión IP. Según se bombea la alimentación cruda combinada con el tensioactivo al primer recipiente, los iones onio son absorbidos por el medio de intercambio catiónico, y el tensioactivo y cualquier fotosensible u otro residuo en la alimentación permanece soluble o dispersado y pasa a través del primer recipiente. En esta forma de realización, el efluente del primer recipiente se pasa al segundo recipiente, donde los iones onio son absorbidos por el medio de intercambio catiónico en el segundo recipiente. Según se bombea la alimentación cruda combinada con el tensioactivo en el segundo recipiente, los iones onio son absorbidos por el medio de intercambio catiónico, y el tensioactivo y cualquier fotosensible u otro residuo en la alimentación permanece soluble o dispersado y pasa a través del segundo recipiente, y se recoge y envía para eliminación según sea apropiado. Por tanto, durante el paso de recogida, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico durante lo cual los iones onio se unen a y son retenidos por el medio de intercambio catiónico y el residuo de proceso y el tensioactivo no se unen al medio de intercambio catiónico y sustancialmente no son retenidos por el medio de intercambio catiónico, según la presente invención.

45 Por tanto, en la forma de realización de la figura 1B, en el paso de recogida del proceso según la invención, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico en el primer recipiente o columna de los dos recipientes, un primer efluente del primer recipiente se aplica como la alimentación al medio de intercambio catiónico en el segundo recipiente de los dos recipientes, en una serie continua, hasta que se detecta un cambio de pH predeterminado en el efluente del segundo recipiente, momento en el que el paso de recuperación se puede llevar a cabo en al menos el primer recipiente.

50 La figura 1C representa una forma de realización de tres recipientes de un sistema para uso en la presente invención. Como se muestra en la figura 1C, como el sistema de las figuras 1A y 1B, se proporciona una alimentación cruda, que contiene una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso. A esta alimentación cruda, se añade un tensioactivo y la alimentación cruda combinada con el tensioactivo se bombea por una bomba P en el primer recipiente. Como se muestra en la figura 1C, cada recipiente se proporciona con y contiene un lecho de medio de intercambio catiónico, e inicialmente, tiene una altura de lecho inicial, mostrada como "altura de lecho inicial 1X". La presión de la alimentación a cada recipiente se sigue por un indicador de presión IP. Según se bombea la alimentación cruda combinada con el tensioactivo al primer recipiente, los iones onio son absorbidos por el medio de intercambio catiónico, y el tensioactivo y cualquier fotosensible u otro residuo en la alimentación permanece soluble o dispersado y pasa a través del primer recipiente. En esta forma de realización, el efluente del primer recipiente se pasa al segundo recipiente, donde los iones onio son absorbidos por el medio de intercambio catiónico en el segundo recipiente. En esta forma de realización, el efluente del segundo recipiente se pasa a continuación al tercer recipiente, donde los iones onio son absorbidos por el medio de intercambio catiónico en el tercer recipiente. Según se bombea la alimentación cruda combinada con el tensioactivo en el tercer recipiente,

los iones onio son absorbidos por el medio de intercambio catiónico, y el tensioactivo y cualquier fotosensible u otro residuo en la alimentación permanece soluble o dispersado y pasa a través del tercer recipiente, y se recoge y envía para eliminación según sea apropiado. Por tanto, en el paso de recogida, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico durante lo cual los iones onio se unen a y son retenidos por el medio de intercambio catiónico y el residuo de proceso y el tensioactivo no se unen al medio de intercambio catiónico y sustancialmente no son retenidos por el medio de intercambio catiónico, según la presente invención.

Por tanto, en la forma de realización de la figura 1C, en el paso de recogida del proceso según la invención, la composición modificada por tensioactivo se aplica como la alimentación al medio de intercambio iónico en el primer recipiente o columna de los tres recipientes, un primer efluente del primer recipiente se aplica como la alimentación al medio de intercambio catiónico en el segundo recipiente de los tres recipientes, y un segundo efluente del segundo recipiente se aplica como la alimentación al medio de intercambio catiónico del tercer recipiente de los tres recipientes, en una serie continua, hasta que se detecta un cambio de pH predeterminado en el efluente del tercer recipiente, momento en el que el paso de recuperación se puede llevar a cabo en el primer o primer y segundo recipientes.

Como es evidente de la divulgación anterior respecto a las figuras 1B y 1C, las al menos dos columnas pueden estar conectadas en una serie continua. Tales conexiones en serie proporcionan la capacidad de "desconectar" recipientes o columnas que han alcanzado su capacidad de retención de iones onio o, como se produce algunas veces indeseablemente, se han bloqueado por exceso de residuo de proceso que no se ha solubilizado apropiadamente según los principios de la presente invención. Es decir, si la cantidad de tensioactivo era inadecuada para solubilizar todo el residuo de proceso, y la columna se bloquea parcialmente y se ha producido canalización, ese recipiente o columna se puede retirar de la serie y limpiar y/o, regenerar según sea necesario para corregir el problema.

Como se usa en el presente documento, el término "solubilizar" incluye, pero no está limitado a, disolución real de un residuo de proceso, pero también incluye cualquier suspensión, dispersión, etc., que produce que el residuo de proceso sustancialmente pase por completo a través del recipiente o columna y no bloquee el medio de intercambio catiónico.

El tensioactivo en la presente invención funciona de forma similar a cualquier tensioactivo en solución acuosa, en que solubiliza un material que de otra manera no sería soluble a un pH determinado. En el caso presente, el residuo de proceso es soluble o sustancialmente soluble a pH alto, pero cuando el pH de vuelve más bajo debido a la extracción de los iones onio, el residuo de proceso se volvería insoluble y precipitaría, sino fuera por el tensioactivo añadido.

En una forma de realización, el proceso se sigue hasta que un cambio de pH predeterminado se detecta en el efluente del recipiente o columna. En una forma de realización, el cambio de pH predeterminado se detecta en el efluente del primer recipiente. En una forma de realización, el cambio de pH predeterminado se detecta en el efluente del segundo recipiente. En una forma de realización, el cambio de pH predeterminado se detecta en el efluente del tercer recipiente. En una forma de realización, durante el paso de recogida, el efluente del recipiente o columna tiene un pH en el intervalo desde aproximadamente pH 3 hasta aproximadamente pH 4,5, o desde aproximadamente pH 3 hasta aproximadamente pH 4, o aproximadamente pH 3,5 antes del momento en que el respectivo recipiente o columna alcanza su capacidad de retener iones onio. Por supuesto, si el recipiente se ha bloqueado parcialmente y se ha producido canalización, la capacidad de iones onio del recipiente se habrá reducido. Cuando cualquier capacidad se ha alcanzado, el pH observado del efluente empieza a subir, debido a la liberación de la columna de iones onio no absorbidos.

En una forma de realización, en el paso de recogida, cuando el pH del efluente del recipiente alcanza pH 6, se considera que la columna ha alcanzado su capacidad. En esta forma de realización, si la proporción de altura del lecho de la columna ha alcanzado al menos aproximadamente 2,3, preferiblemente al menos aproximadamente 2,5, se considera que la recogida está completa. En esta forma de realización, si la proporción de la altura del lecho de la columna es menor de aproximadamente 2,3, esto indica que alguna parte del medio de intercambio catiónico se ha bloqueado por residuo de proceso precipitado, y se considera que la recogida es incompleta.

En una forma de realización, la recuperación se lleva a cabo después de la detección del cambio de pH predeterminado. Por tanto, por ejemplo, una vez que el efluente del recipiente ha alcanzado aproximadamente pH 6, la alimentación a ese recipiente se para, y habitualmente se cambia a otro recipiente. A continuación, la alimentación al recipiente desconectado se cambia primero a una solución de enjuague, y después a una solución de base fuerte de pH alto, tal como una solución de NaOH, KOH o LiOH. La solución de enjuague puede contener agua desionizada y también puede contener alguna cantidad de tensioactivo. La solución de base fuerte de pH alto sustituye los iones onio con el respectivo ion de metal alcalino usado, es decir, Na^+ , K^+ o Li^+ , y los iones onio se liberan de la unión a los aniones del medio de intercambio catiónico. Según fluyen del recipiente los iones onio extraídos, se recuperan para la reutilización final.

En una forma de realización, después de la detección del cambio de pH predeterminado, el tercer efluente se alimenta a un cuarto recipiente. El tercer recipiente se vuelve entonces, en esencia, el primer recipiente de la siguiente serie de recipientes. En una forma de realización, el sistema de recipientes puede incluir cinco recipientes, y cuando el primer recipiente alcanza su capacidad, la alimentación se cambia al segundo recipiente, y el efluente del tercer recipiente original se cambia para alimentar al cuarto recipiente. A continuación, cuando el segundo recipiente alcanza su capacidad, el efluente del cuarto recipiente se cambia para alimentar el quinto recipiente. Mientras tanto el paso de recuperación se puede aplicar al primer recipiente y después al segundo recipiente.

En una forma de realización, el sistema puede incluir sensores adicionales para detectar presión, pH, temperatura, altura de lecho u otros parámetros relevantes de los recipientes, medios de intercambio iónico, composiciones en los recipientes, según se necesite para proporcionar un nivel deseado de control. Por ejemplo, se puede incluir un pH-metro adicional en la parte inferior de la primera columna mostrada en la figura 1B, o en la(s) parte(s) inferior(es) de la primera y/o segunda columna mostradas en la figura 1C. El/los pH-metro(s) adicional(es) permitirían seguir el efluente de cada columna, y, por ejemplo, permitirían por tanto que la primera columna se desconectara cuando haya alcanzado su capacidad, mientras se sigue aplicando la composición a la segunda o posteriores columnas, permitiendo de esta manera la recuperación y regeneración de la primera columna sin interrumpir el proceso.

Tensioactivos

Los tensioactivos más adecuados para uso en la presente invención son tensioactivos que no interactúan significativamente con el medio de intercambio catiónico y que son estables a lo largo de un amplio intervalo de pH, tal como de pH 3 a pH 14. La selección de un tensioactivo adecuado se puede basar en el tipo de residuo de proceso, y el tensioactivo óptimo se puede determinar mediante métodos sencillos de ensayo y error, con ajustes hechos bien en la identidad o la cantidad de tensioactivo según sea necesario para obtener los rendimientos deseados. Por ejemplo, el residuo de proceso en muchos casos contiene un residuo fotosensible, resultante de la eliminación de polímeros fotosensibles por los iones onio. Como se sabe bien, hay muchos fotosensibles diferentes, y para cada sistema de desecho de fotosensible, el tensioactivo óptimo (incluyendo identidad e intervalo de peso molecular) y la cantidad óptima del tensioactivo se pueden determinar basado en experiencia con el sistema particular, incluyendo la consideración del medio de intercambio iónico, la identidad del fotosensible, la concentración del residuo fotosensible en la corriente de desecho, y otras consideraciones similares. En algunos casos, una mezcla de diferentes tensioactivos y/o una mezcla de intervalos de peso molecular de un único tensioactivo puede ser óptima. Por ejemplo, para un fotosensible DNQ-Novolak, la parte Novolak precipitaría, en ausencia de tensioactivo, a un pH mayor que lo haría la parte DNQ. Por tanto, puede ser óptimo usar una combinación de tensioactivos (o pesos moleculares) que sean adecuados para solubilizar estas dos diferentes partes del residuo de proceso.

Se pueden realizar sencillos experimentos de laboratorio para determinar la(s) identidad(es) y concentración(es) óptima(s) de tensioactivo, sin experimentación excesiva. Tales sencillos experimentos de laboratorio incluyen, por ejemplo, provisión de una composición que contiene el ion onio y un residuo de proceso, adición de una cantidad seleccionada de un tensioactivo candidato, y después reducción del pH para determinar si el residuo de proceso precipita. Si precipita, a continuación se prueba bien una concentración de tensioactivo diferente o un tensioactivo diferente. Si no se produce precipitación, el tensioactivo y la concentración deben ser suficientes para uso en la recogida según la presente invención. También puede ser aconsejable reducir la concentración de tensioactivo de la prueba que no precipita, para determinar si funcionaría una concentración de tensioactivo incluso menor.

En una forma de realización de la presente invención, el tensioactivo es un tensioactivo no iónico que contiene hidroxilo. Los tensioactivos no iónicos generalmente cumplen los criterios para uso en procesos según la presente invención.

En una forma de realización de la presente invención, el tensioactivo puede incluir una hidroxialquilcelulosa, en donde el alquilo es metilo, etilo, propilo o butilo. En una forma de realización, el tensioactivo incluye una hidroxietilcelulosa. En una forma de realización, la hidroxietilcelulosa tiene un peso molecular en el intervalo desde aproximadamente 10.000 a aproximadamente 1.000.000, preferiblemente desde aproximadamente 200.000 hasta aproximadamente 750.000.

En una forma de realización la HEC tiene un peso molecular en el intervalo desde aproximadamente 10.000 a aproximadamente 1.000.000, o desde aproximadamente 100.000 a aproximadamente 500.000, preferiblemente aproximadamente 250.000. En algunas HEC comercialmente disponibles, la HEC se denomina 2-hidroxietilcelulosa (2-HEC) y en algunos casos hidroxietilcelulosa (HEC). 2-HEC está disponible de Sigma-Aldrich en pesos moleculares medios nominales Mv 90.000 (75-150 cP, 5% en peso en H₂O (25°C, Brookfield, huso #1) (30 rpm) (lit.)), 250.00 (80-125 mPa_s (lit.)), 720.000 (4.500-6.500 cp; 2% en peso en H₂O (25°C, Brookfield, huso #4) (60 rpm) (lit.)), y 1.300.000 (3.400-5.000 cP, 1% en peso en H₂O (25°C, Brookfield, huso #4) (30 rpm) (lit.)). HEC también está disponible de Sigma-Aldrich con una viscosidad de ~145 mPa_s, 1% en H₂O (20°C), una viscosidad de ~30 mPa_s, 1% en H₂O (20°C) y una viscosidad de 80-125 cP, 2% en H₂O (20°C), pero sin indicación de peso molecular. HEC está disponible de Wako Pure Chemical Ind. Ltd. a una viscosidad (20 g/l, 20°C) de 100-300 mPa_s,

pero sin indicación de peso molecular. La información anterior sobre viscosidad y peso molecular es la proporcionada por el fabricante. Fuentes adicionales de HEC incluyen Ashland y Dow Chemical.

En una forma de realización de la presente invención, el tensioactivo no iónico que contiene hidroxilo puede incluir un poli(etilenglicol) (PEG) o poli(óxido de etileno) (POE) que tienen un peso molecular en el intervalo desde aproximadamente 20.000 hasta aproximadamente 2.000.000, en una forma de realización un peso molecular de aproximadamente 20.000 y en otra forma de realización un peso molecular de aproximadamente 200.000. Como se sabe en la técnica, este polímero algunas veces se denomina PEG a pesos moleculares por debajo de aproximadamente 20.000 y POE a pesos moleculares por encima de 20.000. Por tanto, la referencia a PEG o POE generalmente se refiere al mismo polímero, posiblemente a diferentes pesos moleculares, como se indica. PEG/POE está comercialmente disponible de Dow Chemical, entre muchos otros.

En una forma de realización de la presente invención, el tensioactivo puede incluir un poli(alcohol vinílico) (PVA). En una forma de realización, el PVA puede tener un peso molecular en el intervalo desde aproximadamente 20.000 hasta aproximadamente 2.000.000, en una forma de realización un peso molecular de aproximadamente 66.000 a aproximadamente 80.000. Como se sabe en la técnica, PVA se prepara por hidrólisis el éster poli(acetato de vinilo), y cualquier PVA determinado puede incluir algún éster residual en la cadena de polímero, y también puede contener algún monómero en la cadena de polímero que carece de un grupo hidroxilo. Las propiedades del PVA puede variar algo dependiendo del contenido de éster residual y/o grupos hidroxilo que faltan. PVA está comercialmente disponible de Ashland y DuPont.

En una forma de realización, el tensioactivo puede incluir goma guar. Aunque variable, la goma guar puede tener un peso molecular en el intervalo desde aproximadamente 180.000 a aproximadamente 200.000. La goma guar está comercialmente disponible de AV Gums y Polypro International.

En una forma de realización de la presente invención, la cantidad del tensioactivo seleccionado en la composición modificada por tensioactivo está en el intervalo desde aproximadamente 10 ppm hasta aproximadamente 10.000 ppm basado en la cantidad total de la composición modificada por tensioactivo. En una forma de realización de la presente invención, la cantidad del tensioactivo seleccionado en la composición modificada por tensioactivo está en el intervalo desde aproximadamente 100 ppm hasta aproximadamente 5.000 ppm basado en la cantidad total de la composición modificada por tensioactivo. En una forma de realización de la presente invención, la cantidad del tensioactivo seleccionado en la composición modificada por tensioactivo está en el intervalo desde aproximadamente 200 ppm hasta aproximadamente 1000 ppm basado en la cantidad total de la composición modificada por tensioactivo. Se usa la concentración mínima de tensioactivo requerida para mantener la solubilidad del residuo de proceso.

En una forma de realización, la concentración de tensioactivo se ajusta según la densidad óptica (DO) del material de desecho entrante, usándose una mayor concentración del tensioactivo con desechos de DO mayor. Una estimación aproximada de la cantidad de tensioactivo se puede estimar considerando la DO de la composición que contiene iones onio y un residuo de proceso, el tipo de tensioactivo, el tipo de residuo de proceso, la concentración de los iones onio en la composición, y si la composición que contiene iones onio y un residuo de proceso se ha concentrado antes de proporcionarla al proceso de la presente invención. La DO de la composición generalmente varía con la concentración de cualquier residuo de proceso determinado, pero puede no correlacionarse a través de diferentes residuos de proceso de diferentes fuentes. La DO refleja la cantidad de polímero en la composición, pero puede cambiar con la fuente de la composición. Por tanto, para una fuente determinada de procesamiento de resina fotosensible, puede haber una relación razonablemente consistente entre DO y concentración de polímero, pero la relación puede variar entre fuentes. La DO se mide a una longitud de onda apropiada con un espectrofotómetro de UV/visible. Por ejemplo, una longitud de onda apropiada para un residuo Novolak es 305 nm.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, muestras de composiciones recicladas que contienen iones onio y residuo de proceso que comprende un fotosensible se tratan en un proceso según formas de realización de la presente invención. En los siguientes ejemplos, se usa un montaje de tres columnas, tal como se muestra en la figura 1C.

La recogida se realiza con tres columnas en serie, tal como la mostrada en la figura 1C. Durante la recogida, los siguientes parámetros se registran cada hora: altura de lecho de la 1ª columna, altura de lecho de la 2ª columna, altura de lecho de la 3ª columna, presión de la 1ª columna, presión de la 2ª columna, presión de la 3ª columna, y pH del efluente. Durante la recogida, el pH del efluente permanece a aproximadamente pH 3, y este pH aumentará al o casi al final de la recogida. La recogida se para cuando el pH del efluente de la tercera columna alcanza 6. La 1ª y 2ª columnas se usan después en el posterior paso de recuperación. El ensayo y la DO del material de desecho que contiene onio crudo recuperado se miden. En formas de realización que usan un número diferentes de recipientes o columnas, la recogida se para cuando el efluente de la columna final aumenta a pH 6.

En algunos casos, se realiza una serie de recogidas, y después de la recuperación, las columnas se regeneran. En la recogida siguiente, la tercera columna en la recogida previa se convierte en la primera columna, seguida por la u

otras columnas regeneradas. En una forma de realización alternativa, se pueden usar cuatro o más columnas, que pueden asegurar que el proceso se puede llevar a cabo de forma continua y sin interrupción.

- 5 Los resultados de las pruebas de recogida se muestran en la tabla 1. En los resultados de la tabla 1, los tensioactivos son hidroxietilcelulosa (HEC) y polietilenglicol (PEG). El "ensayo (ppm)" muestra la concentración del tensioactivo añadido al material de desecho entrante. Bajo el encabezamiento Condiciones de recogida se muestra información sobre el material de desecho entrante, concentración del ion onio como (Ensayo de desecho) y la densidad óptica ("DO de desecho"). Las condiciones de la columna incluyen Velocidad de flujo (ml/h), DO/ensayo (% en peso), cantidad de tensioactivo/(DO/ensayo) (ppm·% en peso).
- 10 Bajo el encabezamiento Datos de recogida, se muestra la altura de la columna (cm), la altura normalizada de la primera columna en el punto final, la altura normalizada de la segunda columna en el punto final, la presión máxima de la primera columna (kPa) y el punto final de recogida (pH). El resultado de la recogida muestra si la recogida fue completa o incompleta, y la calidad del crudo indica la concentración y DO del hidróxido de onio recuperado.
- 15 La HEC usada en los ejemplos se obtiene de Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Se prepara una solución madre al 1% en peso de HEC, y se añade a la composición entrante que contiene los iones onio y el residuo de proceso según se necesite. La mezcla se diluye con agua hasta la DO y ensayo indicados. Cada columna se carga con 250 ml de medio de intercambio iónico ácido débil Lewatit. El medio se preacondiciona por tratamiento con HCl al 1% en peso seguido por agua desionizada. La recogida se realiza a 16,7 ml/min. La DO se mide con un espectrofotómetro de UV y el ensayo del ion onio se mide por titulación.
- 20

Tabla 1

Número de lote aliment.	Tensioactivo		Condiciones de recogida					Datos de recogida					Resultado de la recogida	Calidad del crudo	
	Tipo	Ensayo (ppm)	Ensayo de desecho (% peso)	DO de desecho	Velocidad de flujo (ml/min)	DO/Ensayo (% peso ⁻¹)	[Tensioactivo]/(DO/ensayo) (ppm·% peso)	Altura columna (cm)	Altura normalizada de la 1ª columna en el punto final	Altura normalizada de la 2ª columna en el punto final	Presión máxima de la 1ª columna (kPa)	Punto final de recogida (pH)		Ensayo TMAH	DO
22313	N/A	0	1,0	10	16,7	10,0	0,0	1800	2,19	1,27	107,9	6	Incompleta	N/A	N/A
22313	PEG 20	4000	1,0	10	16,7	10,0	400,0	1500	2,64	2,66	9	6	Completa	20,5	0,568
62413	HEC	500	1,0	10	16,7	10,0	50,0	1500	2,65	2,73	8	6	Completa	20,5	0,237
62413	HEC	250	1,0	10	16,7	10,0	25,0	1800	2,64	2,62	16	6	Completa	20,7	0,232
60413	HEC	125	1,0	10	16,7	10,0	12,5	1800	2,23	1,76	256	<6	Incompleta	N/A	N/A
60413	HEC	500	1,0	10	16,7	16,0	31,3	1800	2,62	2,38	31	6	Completa	20,8	4,8
60413	HEC	250	1,0	10	16,7	16,0	15,6	1500	1,67	1,16	92	<6	Incompleta	N/A	N/A
52713	HEC	800	1,0	10	16,7	16,0	50,0	1800	2,63	2,62	17	6	Completa	20,2	0,358
52713	HEC	810	1,3	21	16,7	16,2	50,1	1500	2,63	2,53	11	6	Completa	20,8	0,607
52713	HEC	810	1,3	21	16,7	16,2	50,1	1500	2,60	2,35	52	6	Completa	20,7	1,6
52713	HEC	810	1,3	21	16,7	16,2	50,1	1500	2,39	2,37	31	6	Completa	20,1	1,5
82813	N/A	0	1,3	15	16,7	11,5	0,0	1800	1,88	1,21	119	6	Incompleta	N/A	N/A
82813	HEC	1000	1,3	15	16,7	11,5	86,7	1800	2,60	2,46	18	6	Completa	20,7	0,898
82813	HEC	1000	1,3	15	16,7	11,5	86,7	1800	2,64	2,38	18	6	Completa	19,4	0,855
82813	HEC	1000	1,3	15	16,7	11,5	86,7	1800	2,38	2,34	27	6	Completa	20,1	1,81
82813	HEC	1000	1,3	15	16,7	11,5	86,7	1800	2,40	2,39	19	6	Completa	20,4	1,76
82813	HEC	800	1,3	15	16,7	11,5	69,3	1800	2,61	2,54	17	6	Completa	20,7	0,472
82813	HEC	500	1,3	15	16,7	11,5	43,3	1800	2,61	2,57	20	6	Completa	20,7	0,368
82813	HEC	500	1,3	15	16,7	11,5	43,3	1800	2,63	2,33	71	6	Completa	19,3	1,53
82813	HEC	500	1,3	15	16,7	11,5	43,3	1800	2,36	2,39	100,3	6	Completa	19,4	1,35

En los ejemplos y en la tabla 1, la altura del lecho es una indicación del nivel de carga del medio de intercambio catiónico. La altura de lecho normalizada se calcula dividiendo la altura de lecho final por la altura de lecho inicial, y es la proporción de la altura de lecho final respecto a la altura de lecho inicial. Las alturas de lecho normalizadas deben ser al menos 2,3 para el medio de intercambio catiónico usado en los ejemplos. Donde una recogida se indica como incompleta, se observa uno o ambos de punto final de pH de pH 6 y proporción de altura de lecho final respecto a inicial menor de 2,3. La recogida se puede interrumpir si la presión de la columna se vuelve demasiado grande, ya que esto indica que se ha producido precipitación en la columna y el sistema no funciona correctamente. Típicamente, 100 kPa es el límite superior para procesos de laboratorio, pero puede ser mayor en procesos industriales, dependiendo del equipo particular.

La figura 2 es un gráfico que representa la variación en la altura de lecho normalizada para columnas con y sin tensioactivo, según ciertas formas de realización de la invención y ejemplos comparativos, en un sistema de tres columnas tal como el mostrado en la figura 1C. Como se muestra en la figura 2, las alturas de lecho normalizadas, es decir, la proporción de alturas de lecho finales respecto a iniciales, es considerablemente mayor para alimentaciones aplicadas con 250 ppm de HEC comparada con las mismas alimentaciones sin tensioactivo. Como se sabe en la técnica, según el medio de intercambio catiónico absorbe los iones onio, se hincha. Se puede establecer una correlación entre la proporción altura de lecho final/inicial y la carga de los iones onio en el medio de intercambio catiónico. Si el residuo de proceso precipita y crea canales de flujo, bloqueando de esta manera que parte del medio de intercambio catiónico entre en contacto con la composición que contiene los iones onio, la altura del lecho no aumentará lo suficiente, y esto se puede ser una medida de si está presente suficiente tensioactivo en la composición. Por tanto, para alimentaciones sin tensioactivo, puede haber una o más de tasas de hinchamiento global menores de los lechos del medio de intercambio catiónico, una proporción menor de las alturas de lecho, y un avance más temprano para alimentaciones sin tensioactivo.

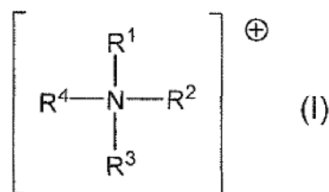
La figura 3 es un gráfico que representa la variación en la presión y el pH para columnas con y sin tensioactivo, según ciertas formas de realización de la invención y ejemplos comparativos, en un sistema de tres columnas como el mostrado en la figura 1C. Como se muestra en la figura 3, las presiones de la columna en las tres columnas aumentan rápidamente en ausencia de tensioactivo añadido en la alimentación, mientras que las presiones de columna permanecen estables o incluso disminuyen ligeramente en las alimentaciones con tensioactivo, según la invención. Como se muestra en la figura 3, el pH del efluente de la tercera columna para las alimentaciones sin tensioactivo aumenta rápidamente pronto en la recogida, mientras que el pH del efluente de la tercera columna solo aumenta en un punto más tardío en la recogida para las alimentaciones con tensioactivo, según la invención.

En los ejemplos y en los resultados mostrados en la tabla 1 y las figuras 2 y 3, las alimentaciones sin tensioactivo y en recogidas "incompletas" son ejemplos comparativos, mientras que alimentaciones con tensioactivo y recogidas "completas" son ejemplos según la presente invención.

Mientras que los principios de la invención se han explicado en relación a ciertas formas de realización particulares, formas de realización que se proporcionan para fines de ilustración, se debe entender que varias modificaciones de las mismas serán aparentes para los expertos en la materia tras leer la especificación. Por tanto, se debe entender que la invención divulgada en el presente documento se pretende que cubra tales modificaciones ya que están dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas. El ámbito de la invención está limitado solo por el ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para recuperar un hidróxido de onio de una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso, que comprende:
- 5 proporcionar una composición que contiene iones onio y un residuo de proceso;
añadir una cantidad de un tensioactivo a la composición para obtener una composición modificada por tensioactivo, en donde la cantidad de tensioactivo añadido es la concentración mínima requerida para mantener la solubilidad del residuo de proceso;
- 10 proporcionar un medio de intercambio catiónico;
recoger los iones onio aplicando la composición modificada por tensioactivo al medio de intercambio catiónico en donde los iones onio se unen a y son retenidos por el medio de intercambio catiónico y el residuo de proceso y el tensioactivo no se unen al medio de intercambio catiónico y sustancialmente no son retenidos por el medio de intercambio catiónico; y
- 15 recuperar los iones onio del medio de intercambio catiónico como un hidróxido de onio aplicando una composición de hidróxido que contiene cationes al medio de intercambio catiónico.
2. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además cargar el medio de intercambio catiónico en al menos un recipiente.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1 que comprende además cargar el medio de intercambio catiónico en al menos dos recipientes conectados en serie, en donde un primer efluente de un primer recipiente de los al menos dos recipientes se puede aplicar como alimentación a un segundo recipiente de los al menos dos recipientes.
- 25 4. El proceso de la reivindicación 3 en donde en la recogida, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico en el primer recipiente, el primer efluente se aplica como la alimentación al segundo recipiente, y la recuperación se lleva a cabo en al menos el primer recipiente cuando se detecta un cambio de pH predeterminado en un segundo efluente del segundo recipiente.
- 30 5. El proceso de la reivindicación 3 en donde en la recogida, la composición modificada por tensioactivo se aplica al medio de intercambio catiónico en el primer recipiente, el primer efluente se aplica como alimentación al medio de intercambio catiónico en el segundo recipiente, y un segundo efluente del segundo recipiente se aplica como alimentación al medio de intercambio catiónico en un tercer recipiente de los al menos dos recipientes y se obtiene un tercer efluente, y la recogida se sigue hasta que se detecta un cambio de pH predeterminado en el tercer efluente.
- 35 6. El proceso de la reivindicación 5 en donde la recuperación se lleva a cabo en al menos el primer recipiente después de la detección del cambio de pH predeterminado.
- 40 7. El proceso de la reivindicación 6 en donde después de la detección del cambio de pH predeterminado, el tercer efluente se alimenta a un cuarto recipiente.
- 45 8. El proceso de cualquier reivindicación precedente en donde el residuo de proceso comprende un residuo fotosensible.
9. El proceso de cualquier reivindicación precedente en donde el onio es un amonio cuaternario.
- 50 10. El proceso de la reivindicación 9 en donde el amonio cuaternario tiene una fórmula general (I):



en donde en la fórmula (I), R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno independientemente un grupo alquilo que contiene desde 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente cada R es metilo o cada R es butilo.

- 55 11. El proceso de cualquier reivindicación precedente en donde el tensioactivo es un tensioactivo no iónico que contiene hidroxilo, preferiblemente el tensioactivo es una hidroxialquilcelulosa, en donde el alquilo es metilo, etilo, propilo o butilo, y más preferiblemente el tensioactivo es una hidroxietilcelulosa.

ES 2 632 462 T3

12. El proceso de la reivindicación 11 en donde la hidroxietilcelulosa tiene un peso molecular en el intervalo desde 10.00 a 1.000.00, o desde 100.000 a 500.000, preferiblemente 250.000.
- 5 13. El proceso de la reivindicación 11 en donde el tensioactivo no iónico que contiene hidroxilo es un poli(etilenglicol) o poli(óxido de etileno) que tiene un peso molecular en el intervalo de 20.000 a 2.000.000, preferiblemente 200.000, o en donde el tensioactivo es un poli(alcohol vinílico) (PVA) que tiene un peso molecular en el intervalo desde 20.000 a 2.000.000, preferiblemente de 66.000 a 80.000.
- 10 14. El proceso de la reivindicación 1 en donde el tensioactivo es una goma guar.

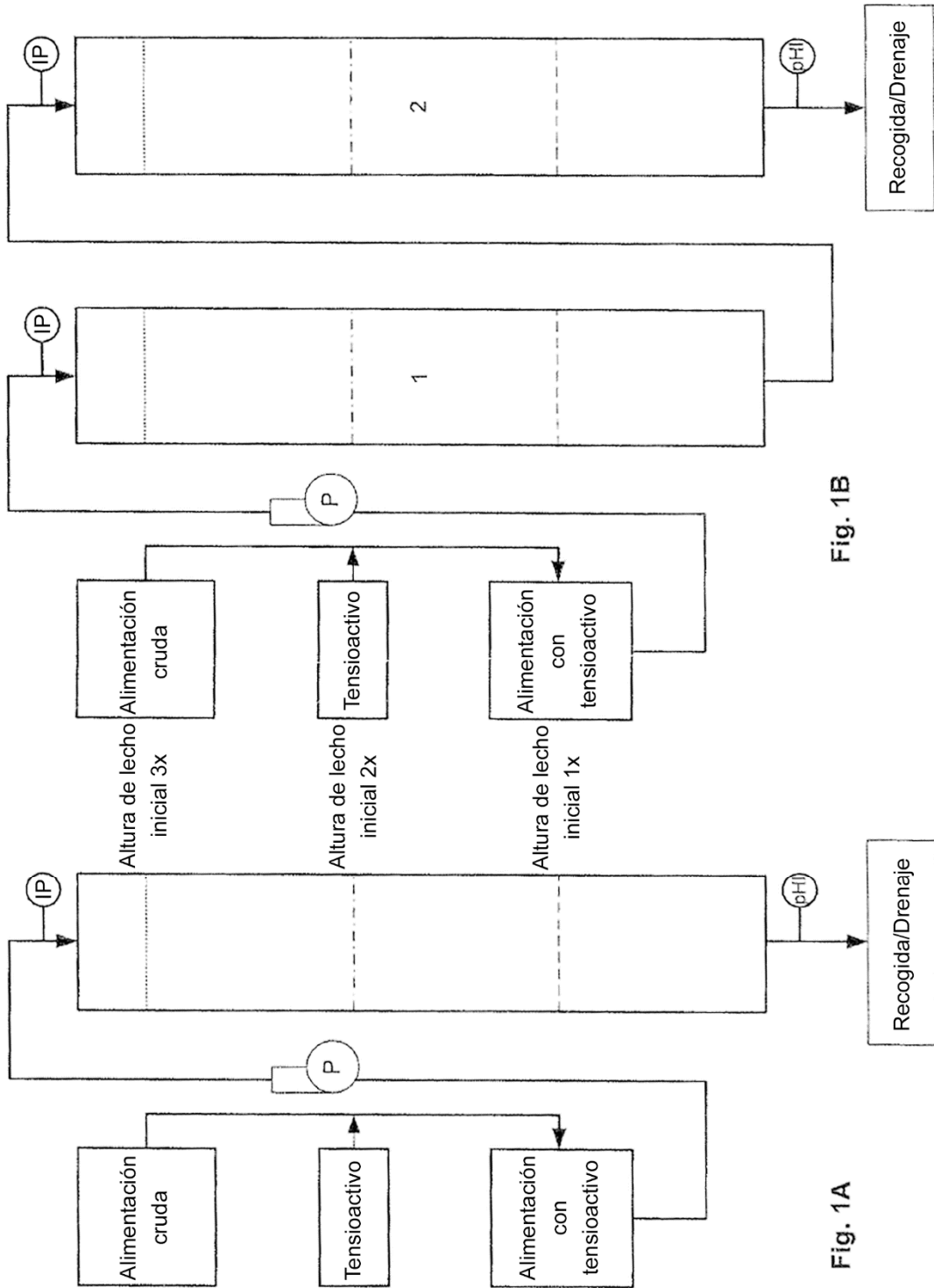


Fig. 1B

Fig. 1A

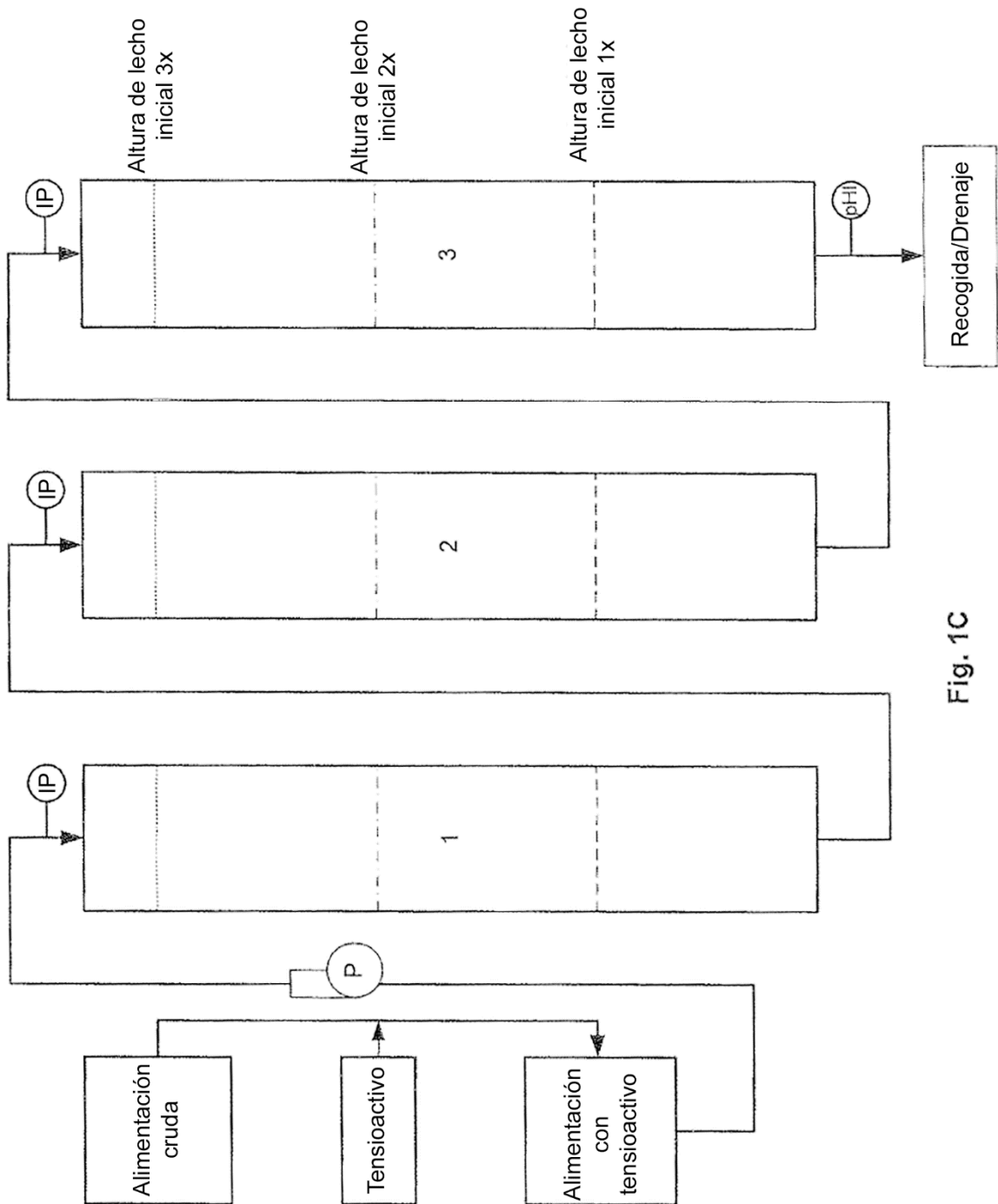


Fig. 1C

Fig. 2: Variación en altura de lecho normalizada

