

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 390**

51 Int. Cl.:

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 103/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2010** **PCT/US2010/039323**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.01.2011** **WO11005475**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2010** **E 10797543 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017** **EP 2448869**

54 Título: **Agente antiadherencia de alto rendimiento y bajo impacto ambiental**

30 Prioridad:

24.06.2009 US 490909

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

19.02.2018

73 Titular/es:

NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US

72 Inventor/es:

MIKNEVICH, JOSEPH, P. y
SCHEIMANN, DAVID, W.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 655 390 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

Agente antiadherencia de alto rendimiento y bajo impacto ambiental

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a una separación mejorada de pintura y residuos de pulverización de corrientes de agua en la industria de pintura y acabado. La invención permite mejores antiadherencia y separación de lodos, a la vez que sigue siendo una nueva tecnología "más verde" que reduce en gran medida su impacto medioambiental.

Antecedentes

- 10 La pintura por pulverización de carrocerías de automóviles, motores y una variedad de artículos industriales y de consumo se lleva a cabo en recintos especializados llamados cabinas de pintura por pulverización. Estas cabinas proporcionan una zona de trabajo controlada para las operaciones de pintura, tanto mejorando la seguridad del trabajador como minimizando la posibilidad de que los contaminantes tengan un impacto adverso en el trabajo terminado de pintura. Las cabinas pueden variar significativamente en cuanto a tamaño y diseño, pero todas tienen una zona de trabajo donde se realiza la pintura real y una zona trasera/inferior donde se elimina del aire el exceso de pintura pulverizada. En sistemas de producción pequeños o bajos, esto se logra extrayendo el aire cargado de
- 15 pintura a través de una serie de filtros desechables. Más comúnmente, una corriente de aire en movimiento generada por los ventiladores de extracción de la cabina extrae el exceso de pintura a través de una cortina o pulverización de agua de recirculación, lavando eficazmente las partículas de pintura del aire en la fase de agua. El agua y las partículas de pintura lavadas se llevan a un recipiente con sumidero donde las partículas de pintura se separan del agua para que el agua se pueda reciclar y los sólidos de la pintura desechada se eliminen de forma segura.
- 20

- La pintura es, por definición, un material formador de película altamente adhesivo. Tiende a adherirse fácilmente a cualquier superficie expuesta de la cabina donde pueda depositarse y, finalmente, reducir el flujo de aire y agua, bloquear los desagües, dañar las bombas y obstruir las rejillas. Esto reduce la eficiencia de la cabina y aumenta significativamente los costos operativos. Por esta razón, se añaden usualmente al agua de recirculación "agentes antiadherencia" químicos. Estos actúan mejorando la eficiencia de lavado de la cabina, evitando que la pintura se adhiera a las superficies de la cabina y ayudando en la recogida y eliminación de los sólidos de pintura de la corriente de agua recirculante.
- 25

- En el pasado, las pinturas basadas en disolventes o llevadas por disolventes se empleaban más comúnmente en las cabinas de pulverización. Más recientemente, la mayor conciencia ambiental ha dado como resultado regulaciones federales que limitan la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV) que se pueden liberar. Esto ha dado como resultado un mayor uso de pinturas a base de agua y la reformulación de las ya existentes basadas en disolventes para reducir los COV. Estos materiales, aunque no son tan pegajosos como los basados en disolventes, son mucho más difíciles de separar del agua y debido a su carga de tensioactivos son mucho más propensos a generar cantidades significativas de espuma y requieren diferentes tratamientos que sus análogos basados en disolventes. En consecuencia, se desarrolló la necesidad de "agentes antiadherencia" que no solo reduzcan la adherencia de las pinturas tradicionales, sino que también aborden la necesidad de controlar la espuma y mejorar la recogida de pinturas más nuevas reformuladas a base de agua, y a base de disolventes compatibles con HAPS (las que no contienen materiales regulados como contaminantes atmosféricos peligrosos). Las preocupaciones económicas actuales y la conciencia ambiental también han exigido que estos productos sean rentables y funcionen de una manera sostenible "verde".
- 30
- 35
- 40

- Se ha propuesto una amplia variedad de productos químicos como tratamientos para aguas de cabinas de pulverización húmedas que contienen pintura pulverizada en exceso, incluyendo arcillas hinchables en agua, polímeros de tipo Mannich y sales metálicas anfóteras que forman hidróxidos metálicos a valores de pH>7. Por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 4.564.464 enseña el uso de suspensiones bombeables que contienen la arcilla hectorita, y que contienen agentes diluyentes adecuados y agentes acondicionadores de agua, tales como fosfatos solubles en agua. Aunque es posible tratar tanto las pinturas a base de disolvente como a base de agua, este tipo de tratamiento genera volúmenes excesivos de lodo difícil de deshidratar y tiende a promover el crecimiento biológico no deseado.
- 45

- La patente de EE.UU. Nº 4.888.386 enseña el uso de un polímero a base de melamina-formaldehído junto con un polialcohol vinílico y un copolímero de acrilato de estireno para tratar muy eficazmente tanto pinturas basadas en agua como en disolventes. Sin embargo, los bajos niveles de formaldehído libre presentes en esta composición como con cualquier polímero de tipo Mannich han aumentado las preocupaciones por la exposición de los trabajadores. Además, estos materiales no son fácilmente biodegradables, lo que hace que la eliminación de lodos sea una preocupación.
- 50

- La patente de EE.UU. Nº 5.068.279 enseña un método para eliminar el formaldehído libre de un agente antiadherencia de tipo melamina-formaldehído de alta actividad para mejorar la seguridad y reducir los COV. Este producto tratado funciona bien con todo tipo de pinturas y es el estándar global actual. Sin embargo, se considera tecnología "vieja" y persisten las preocupaciones sobre el formaldehído y la biodegradabilidad.
- 55

La patente de EE.UU. N° 5.250.189 enseña el uso de sales de aluminio polibásicas, tales como, preferiblemente, clorhidrato de aluminio (abreviadamente ACH por sus iniciales en inglés) dentro de los intervalos de pH y alcalinidad designados para proporcionar una mejor recogida de pinturas a base de agua. Aunque estas pueden realizar un excelente trabajo en la recogida de pinturas a base de agua, el tratamiento proporciona pobres resultados de antiadherencia con pintura a base de disolventes debido a la hidrofiliidad de la sal de aluminio.

Una innovación más reciente, la patente de EE.UU. N° 6.673.263 B2, enseña la incorporación de una cantidad pequeña (<0,5%) de un polímero basado en quitina (quitosano) en condiciones ácidas a una solución diluida de clorhidrato de aluminio (ACH). El quitosano actúa reticulándose parcialmente con la sal de aluminio a medida que aumenta el pH, mejorando su eficacia como coagulante. Se reivindica que la adición del quitosano hace que la composición sea una química "verde".

La patente china N° 1919475 enseña la alimentación de un almidón catiónico soluble en agua a la entrada de la bomba de recirculación de agua de una cabina y un floculante a base de sal de aluminio y/o poliamida a la tubería de retorno. Este es potencialmente un enfoque significativamente "más verde" e inicialmente parece similar a la presente invención. Sin embargo, la patente china reconoce la incompatibilidad inherente de los tres componentes y por lo tanto requiere alimentar cada componente por separado en un punto de alimentación separado usando una bomba separada. Esto impone un nivel adicional de dificultad en el proceso ya que los productos individuales deben interactuar entre sí en proporciones relativamente fijas para evitar la adherencia y recoger eficazmente los sólidos de la pintura. Al alimentarlos por separado, el equilibrio necesario se vuelve mucho más difícil de lograr de forma continua.

En consecuencia, lo que se necesita es una química sustentable "verde", de un solo componente y rentable, que pueda evitar la adherencia y recoger efectivamente todo tipo de pintura.

Sumario

La presente invención describe los siguientes aspectos clave:

1. Una ventaja de la invención es mejorar las propiedades de antiadherencia en la recirculación de agua en el proceso de acabado.

2. Una ventaja de la invención es mejorar la separación de los productos de pintura del agua de recirculación en el proceso de pintura y acabado.

3. Una ventaja de la invención es proporcionar una mejor capacidad de antiadherencia y mejorar la separación de los productos de pintura en el agua de recirculación en el proceso de pintura y acabado, al tiempo que es una tecnología verde que produce un impacto ambiental mucho más bajo.

4. Una ventaja de la invención es trabajar eficazmente con una amplia gama de productos de pintura y acabado con análogos variables.

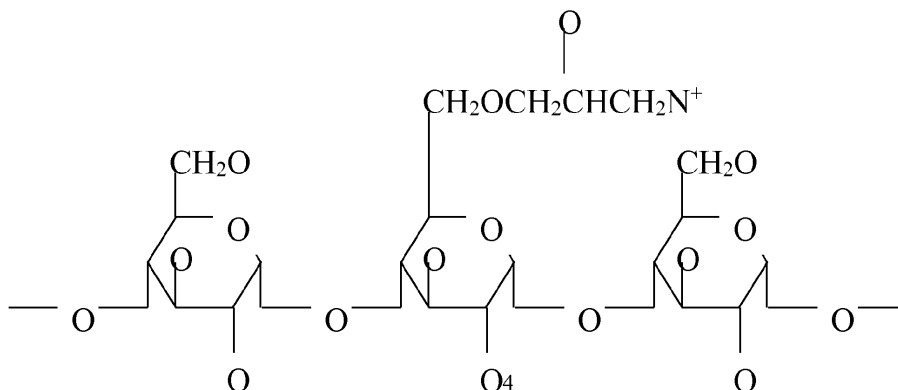
Descripción detallada

La presente invención se refiere al uso de una composición para eliminar impurezas de un sistema de agua circulante de acuerdo con la reivindicación 1 y un método para eliminar impurezas de un sistema de agua circulante de acuerdo con la reivindicación 7. Se describe adicionalmente una composición para tratar pintura pulverizada en exceso. La composición incluye: (a) una solución al 1-35% de un almidón catiónico con un grado de sustitución de 0,01-1,0; (b) una solución al 1-50% de una sal de metal polibásica tal como clorhidrato de aluminio, policloruro de aluminio o polinitrato de aluminio; y (c) una solución al 0,1-35% de una solución acuosa de polímero (o copolímero o terpolímero) que contiene al menos 0,1% de funcionalidad hidroxilo y un peso molecular $\geq 2,5 \times 10^5$. Estos materiales se combinarían para dar una composición final que contuviera de 1 a 60% en peso del componente cationizado, de 5 a 75% de la sal de metal polibásica y de 0,1 a 20% del polímero. Una composición preferida contendría del 35 al 55% del componente cationizado, del 45 al 65% de la sal metálica polibásica y del 0,1% al 5% del polímero en peso. La composición es particularmente útil como un concentrado líquido que puede agregarse a sistemas de recirculación de agua en cabinas de pintura para tratar tanto pinturas a base de disolventes (SB) como a base de agua (WB).

Otra realización de la presente invención comprende un método para tratar partículas de pintura pulverizada en exceso en un sistema de agua circulante. En dicho método, la pintura pulverizada en exceso se pone en contacto con un sistema de agua que incluye una composición que comprende: (a) una solución acuosa de un almidón catiónico, (b) una sal metálica compleja, (c) una solución de polímero que tiene al menos 0,1% funcionalidad hidroxilo y (d) agua, donde todos los componentes a, b y c están contenidos en un único producto concentrado líquido, y se aplican al sistema de agua simultáneamente y en una relación fija. La composición tal como se describe actúa evitando la adherencia y floculando las partículas de pintura pulverizada en exceso. El método descrito también puede incluir una etapa de separación del agua de las partículas de pintura pulverizada en exceso tratadas.

La combinación de los tres componentes para formar una composición estable y eficaz no es trivial. El polímero debe ser capaz de reticularse parcialmente con la sal de aluminio, pero no tanto como para formar un gel insoluble. El almidón debe tener suficiente carga catiónica para permitirle interactuar con los sólidos de la pintura, pero no lo suficiente como para reaccionar con la funcionalidad hidroxilo del polímero. La sal de aluminio debe ser lo

Como se indicó anteriormente, la presente invención incluye una solución acuosa de un almidón catiónico que tiene la siguiente estructura generalizada:



También incluye una sal de aluminio polibásica y un polímero que contiene una cantidad de un grupo funcional hidroxilo suficiente para permitir su reticulación con la sal de aluminio a valores de pH superiores a aproximadamente 5,0.

El almidón, a veces denominado amilum, es un carbohidrato polisacárido que consiste en un gran número de unidades de glucosa unidas por enlaces glucosídicos. El almidón es producido por todas las plantas verdes como un depósito de energía y es una importante fuente de alimento para los seres humanos. El almidón puro es un polvo blanco, insípido e inodoro que es insoluble en agua fría o en alcohol. Consiste en dos tipos de moléculas: la amilosa lineal y helicoidal y la amilopectina ramificada. Dependiendo de la planta, el almidón generalmente contiene 20 a 25% de amilosa y 75 a 80% de amilopectina.

El almidón base al que se hace referencia en la presente invención puede proceder de cualquiera de las fuentes de almidón comunes usadas comercialmente que incluyen, pero no se limitan a, trigo, maíz, tapioca, patata, arroz, batata, sagú, frijol mungo y arrurruz.

Los almidones pueden ser cationizados por varios métodos. La presente invención es independiente del método utilizado para cationizar el almidón. Requiere que el almidón tenga un grado efectivo de sustitución y debe estar fácilmente disponible en proveedores comerciales, producido por cualquier medio. El grado de sustitución de un almidón catiónico se describe por el número medio de sustituyentes por unidad de anhidroglucosa y tiene un valor máximo potencial de tres. (La figura 1 esquemática anterior se incluye solo con fines informativos y no considera ninguna ramificación que pueda producirse en la unidad original de amilosa). El proceso de cationización produce un polímero que tiene una fuerte carga positiva que mejora la solubilidad y permite la interacción con superficies con cargas negativas. El proceso también agrega una funcionalidad amina a la funcionalidad hidroxilo existente, prestándose a la química reactiva en cualquier grupo lateral. El almidón catiónico usado en la presente invención tiene un grado de sustitución entre 0,01 y 1,0 que lo hace adecuado para usar como floculante. Se proporciona como una solución acuosa de 1 a 35% de sólidos. Los productos adecuados están disponibles comercialmente en Dober, Alco o ISC.

Otros materiales que podrían ser cationizados y podrían proporcionar un rendimiento similar pueden incluir goma guar, goma arábiga, hidroxietil-celulosa, hidroxipropil-celulosa y goma de metilcelulosa. La composición de la presente invención incluye además una sal de metal polibásica que es útil en el tratamiento de pinturas a base de agua o de tipo látex y puede interactuar con floculantes poliméricos que contienen funcionalidad hidroxilo a valores de pH neutros o alcalinos para formar un gel reticulado. Las realizaciones preferidas incluirían sales de aluminio poliméricas complejas, tales como, pero sin limitación, policloruro de aluminio (PAC), polisilicato-sulfato o de aluminio (PASS), polinitrato de aluminio, polihidroxiclorosulfato de aluminio y clorhidrato de aluminio. Esta sal se proporcionaría como una solución acuosa que contenga de 1 a 50% de sólidos.

La composición también incluye un floculante polimérico natural o sintético que contiene al menos un 0,1% de funcionalidad hidroxilo y un peso molecular de al menos $2,5 \times 10^5$. El polímero debe ser fácilmente biodegradable y ser capaz de reaccionar con una sal polimérica compleja de un metal anfótero para formar un gel reticulado a

valores de pH neutros o alcalinos. Los productos adecuados podrían incluir polímeros (o copolímeros o terpolímeros) de polímeros sintéticos, tales como acrilamida o polímeros naturales tales como quitosano o goma guar.

La composición de la presente invención se prepara añadiendo primero la cantidad requerida de almidón a un recipiente de reacción equipado con un mezclador. El mezclador se pone en marcha y se agrega ácido sulfúrico diluido si es necesario para ajustar el pH de la solución de almidón a un valor de 5,5 a 6,0. (Se pueden usar otros ácidos si es necesario, incluyendo, pero no limitados a, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido acético). Mientras se mezcla vigorosamente, el floculante polimérico se agrega a la solución de almidón y se mezcla hasta uniformidad (15 - 30 minutos a 100 rpm deben ser suficientes).

Después de que la solución de polímero de almidón se haya mezclado a fondo, la sal de metal polibásica se agrega a la mezcla mientras continúa la mezcla. Se puede experimentar un espesamiento significativo en este momento. Se debe continuar homogeneizando la mezcla resultante durante 15 a 30 minutos adicionales o hasta que sea uniforme.

La composición de la presente invención se prepara como un concentrado líquido. Este concentrado se puede agregar luego al sistema de agua de recirculación de una cabina de pulverización de pintura para usar como un aditivo antiadherencia primario y/o aditivo coagulante para sólidos de pintura pulverizada en exceso. Las concentraciones usadas en tales sistemas típicamente estarían en el intervalo de 10 a 1.000 ppm basado en el flujo de agua y la carga de pintura.

En aplicaciones de la presente invención, el pH del sistema de agua de recirculación se mantiene preferiblemente entre 6,0 y 10,0 y más preferiblemente entre 7,5 y 9,0. Dado que la composición de la presente invención es ligeramente ácida, su uso puede influir en el pH del sistema de agua de recirculación a lo largo del tiempo, por lo que el pH puede tener que ser ajustado periódicamente utilizando métodos y productos comúnmente utilizados en aplicaciones similares, tal como NaOH, KOH, carbonato de sodio o metasilicato de sodio.

En el contexto de la presente invención, la composición antiadherencia descrita previamente se alimenta al sistema de agua de recirculación de una cabina de pintura. La pulverización en exceso de pintura entra en contacto con el agua de recirculación en la sección del lavador de la cabina. Al entrar en contacto con el agua que contiene la composición de la presente invención, la pulverización en exceso de la pintura se despega rápidamente y se coagula haciendo que se separe del agua del sistema como una capa de lodo.

Adicionalmente, se pueden utilizar otros compuestos poliméricos junto con la composición de la presente invención para actuar como co-floculantes y facilitar una separación más rápida de los sólidos de pintura del sistema de agua de recirculación. Las realizaciones preferidas incluirían polímeros de acrilamida de alto peso molecular. Estos incluirían copolímeros que contengan grupos funcionales amina o hidroxilo.

Ejemplos

Lo anterior se puede entender mejor por referencia a los siguientes ejemplos, que están destinados a ilustrar métodos para llevar a cabo la invención y no están destinados a limitar el alcance de la invención.

Para demostrar la eficacia de la presente invención, se empleó el siguiente procedimiento. Para cada ensayo, se añadieron 200 mL de agua fría del grifo a una jarra de vidrio de una pinta, de boca abierta, equipada con una barra de agitación magnética. Mientras se agitaba a alta velocidad, se añadieron a la jarra 0,2 mL del producto a evaluar y se ajustó el pH a 8-9 con sosa cáustica si era necesario. A medida que continuaba la agitación, se añadieron al vórtice de 10 a 12 gotas (0,5 mL) de una mezcla de pinturas para automóviles comercialmente disponible. Las muestras se dejaron mezclar durante 30 segundos y luego se añadieron 1,5 mL de una solución al 1% de Nalco ULTIMER 7757 para facilitar la separación de los sólidos de la pintura y se dejaron mezclar durante 30 segundos adicionales, después de lo cual se desconectó el mezclador. Después de dejar reposar la muestra durante 30 segundos, se evaluaron la pegajosidad y la calidad final del agua de las muestras. Se realizaron ensayos separados para cada composición utilizando mezclas de capas de base disolvente y capas de base acuosa, respectivamente.

Ejemplo 1

Este ejemplo demuestra la efectividad de la presente invención con una composición preparada como se describió anteriormente como Tratamiento "A".

Pintura	Pegajosidad	Manchado	Aspecto del lodo	Claridad del agua (utn*)
Mezcla de base disolvente	Ninguna	Ninguno	Esponjoso	Buena 4,7
Mezcla de base acuosa	Ninguna	Ninguno	Esponjoso	Buena 6,8

*unidades de turbidez nefelométrica

Ejemplo 2

Los ejemplos posteriores demuestran la importancia de cada uno de los componentes en el rendimiento de la presente invención. En el ejemplo 2, el componente polimérico se ha eliminado dejando solo el almidón catiónico y el

clorhidrato de aluminio (ACH). (En este y todos los ejemplos posteriores, las cantidades de productos químicos restantes se incrementaron para mantener sólidos activos iguales para todos los ensayos).

Pintura	Pegajosidad	Manchado	Aspecto del lodo	Claridad del agua (utn)
Mezcla de base disolvente	Poca a pegajosa	Poco manchado	Húmedo pegajoso	Pobre 105
Mezcla de base acuosa	Ninguna	Algo	No cohesivo	Pobre 112

Ejemplo 3

- 5 En el ejemplo 3, el componente de almidón catiónico se ha eliminado dejando solo el polímero y el clorhidrato de aluminio (ACH).

Pintura	Pegajosidad	Manchado	Aspecto del lodo	Claridad del agua (utn)
Mezcla de base disolvente	Pobre con hebra	Poco manchado	Manchas pegajosas	Pobre 89
Mezcla de base acuosa	Ninguna	Ligero	Húmedo a bueno	Aceptable 51

Ejemplo 4

En el ejemplo 4, se eliminó el clorhidrato de aluminio (ACH) dejando solo el polímero y el almidón catiónico.

Pintura	Pegajosidad	Manchado	Aspecto del lodo	Claridad del agua (utn)
Mezcla de base disolvente	Aceptable a ligeramente pegajosa	Poco manchado	Manchas pegajosas	Pobre 99
Mezcla de base acuosa	Algo	Ninguno	Mancha gomosa	Pobre 104

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición para eliminar impurezas de un sistema de agua circulante, en el que dicha composición comprende: (a) una solución acuosa de un almidón catiónico; (b) una sal de metal polibásica; (c) una solución de polímero que contiene al menos 0,1% de funcionalidad hidroxilo, y (d) agua, en la que los componentes (a), (b) y (c) están todos contenidos en un solo concentrado líquido, y en el que la composición se ha preparado proporcionando la cantidad requerida de almidón catiónico; ajustando el pH de la solución de almidón catiónico a un valor de 5,5 a 6,0; añadiendo la cantidad requerida de la solución de polímero y posteriormente la cantidad requerida de la sal de metal polibásica mientras se mezcla hasta que se haya formado una composición uniforme; y en el que la composición está compuesta por: 1 a 60% de almidón catiónico, 5 a 75% de sal de metal polibásica y 0,1 a 20% de polímero.
2. El uso de la reivindicación 1, en el que la sal de metal polibásica es una sal anfótera de aluminio.
3. El uso de la reivindicación 2, donde la sal anfótera de aluminio se selecciona de uno o una combinación de las siguientes: policloruro de aluminio, polisilicato-sulfato de aluminio, polinitrato de aluminio, polihidroxiclorsulfato de aluminio, polinitrato-sulfato de aluminio y clorhidrato de aluminio.
4. El uso de la reivindicación 1, en el que el polímero es un floculante polimérico sintético o natural.
5. El uso de la reivindicación 1, en el que el polímero se selecciona de uno o más de los siguientes: goma guar, quitosano y acrilamida.
6. El uso de la reivindicación 1, en el que el sistema de agua circulante se usa con una unidad de pulverización de pintura y la impureza es pintura a base de agua o de disolvente.
7. Un método para eliminar impurezas de un sistema de agua circulante que usa una composición que comprende: (a) una solución acuosa de un almidón catiónico; (b) una sal de metal polibásica; (c) una solución de polímero que contiene al menos 0,1% de funcionalidad hidroxilo, y (d) agua, en donde los componentes (a), (b) y (c) están todos contenidos en un único concentrado líquido, en donde la composición se combina con la corriente de flujo del sistema de agua circulante; y en donde la composición se ha preparado proporcionando la cantidad requerida de almidón catiónico; ajustando el pH de la solución de almidón catiónico a un valor de 5,5 a 6,0; añadiendo la cantidad requerida de la solución de polímero y posteriormente la cantidad requerida de la sal de metal polibásica, mientras se mezcla hasta que se haya formado una composición uniforme; y en donde la composición está compuesta por: 1 a 60% de almidón catiónico, 5 a 75% de sal de metal polibásica y 0,1 a 20% de polímero.
8. El método de la reivindicación 7, en donde se añade un modificador de pH al sistema de agua circulante para mantener el pH entre 6,0 y 10,0.