



323167

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 17 de Febrero de 1.966, con el número 323.167

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Independence Mall West, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR UNA SUSTANCIA ORGANICA, SOLUBLE EN AGUA DISUELTA, DE UN MEDIO ACUOSO QUE LA CONTIENE"

=====

Este invento se refiere a procedimientos de adsorción para la concentración, enriquecimiento y/o separación de uno o más componentes de una composición acuosa que comprende en ella un compuesto orgánico.

5 Más específicamente, de acuerdo con el presente invento se ha provisto un procedimiento para separar una sustancia orgánica disuelta, soluble en agua, de un medio

323167 22 JUN



acuoso que la contiene, el cual comprende poner en contac  
to el medio con partículas de un polímero reticulado inso  
luble en agua de moléculas no saturadas polimerizables,  
caracterizado por el hecho de que el material a ser sepa  
5 rado tiene una parte hidrófoba y una parte hidrofila en  
su molécula y se usa un polímero macrorreticular, esen  
cialmente no ionógeno, que comprende de aproximadamente  
del 2 al 100 por ciento en peso de al menos un monómero  
de poli(vinil)benceno consistente en divinilbenceno, tri-  
10 vinilbenceno o un alcoholdivinilbenceno que tiene de 1 a  
4 grupos alcohol de 1 a 2 átomos de carbono sustituidos  
en el núcleo bencénico, o un alcoholtrivinilbenceno que  
tiene de 1 a 3 grupos alcohol de 1 a 2 átomos de carbono  
sustituidos en el núcleo bencénico, cuyo polímero tiene  
15 una porosidad de al menos el 10 por ciento, un área super  
ficial de al menos 10 metros cuadrados por gramo, no es  
apreciablemente esponjado por el medio, y en la superfi  
cie del cual es adsorbida la sustancia, y luego desadsor  
ber la sustancia desde la resina.

20 El procedimiento del invento puede emplearse (1)  
para separar uno o más componentes, en forma o estado sus  
tancialmente puro, de una mezcla de los mismos, o (2) para  
aislar fracciones que están enriquecidas en cuanto a uno u  
otro componente, es decir, que las fracciones contienen  
25 uno o más componentes en mayor concentración. El uso del  
término "concentración" u otras formas del mismo, pretende  
aquí abarcar ambos procedimientos citados de una forma ge  
nérica.

Es conocido usar resinas de intercambio de iones  
30 para absorber selectivamente ciertas sustancias cargadas

323167



iónicamente desde sistemas acuosos, siendo la absorción el resultado de fuerzas iónicas.

Es asimismo sabido (Patente para los EE.UU. número 2.974.178 de Hwa-McBurney-Meitzner) que las resinas poliméricas de adición reticuladas insolubles pueden emplearse eficazmente para concentrar o separar un compuesto orgánico no iónogeno en fase líquida, de mezclas miscibles de los mismos, con otros líquidos no ionógenos. La concentración o separación se basa en la absorción o embevido selectivo o preferente por la resina de uno de los líquidos de la mezcla, aparentemente atribuible a fuerzas moleculares del tipo de las de Van der Waal, más bien que a fuerzas iónicas. Por "absorción preferente" se entiende que la resina absorbe una mezcla de los componentes que tienen mayor concentración de lo que puede denominarse el componente "preferentemente absorbido" que está presente en la mezcla líquida original aplicada a la resina. Las resinas aquí implicadas tienen pequeñas áreas superficiales, de 0,1 a 0,001 metros cuadrados por gramo de resina, y la acción depende del hecho de que uno de los materiales a ser separado de los otros tiene una mayor capacidad disolvente o de hinchamiento para la resina, y por tanto es preferentemente embebido dentro del cuerpo de la resina. Muchos compuestos orgánicos no pueden ser separados eficazmente por tales resinas, ya que carecen de la capacidad para disolverse en ellas o para hincharlas. Tal es en particular el caso para compuestos orgánicos que tienen en sus moléculas al menos dos componentes de polaridad considerablemente diferente. En un caso extremo de un tipo simple de compuesto, uno de sus componentes es de naturaleza

323167

22



bastante hidrófoba, tal como un grupo hidrocarburo o un hidrocarburo que contiene halógeno, y el otro componente es bastante hidrófilo, tal como un átomo sencillo de oxígeno o un átomo de nitrógeno, o bien un grupo más complejo tal como un enlace de éster, un grupo hidroxilo, un grupo polialcoxialcohilo que tiene solamente 1 ó 2 átomos de carbono en cada grupo "alcohilo" o alcoxi, un grupo amida, etc. Tales compuestos no pueden ordinariamente hinchar la masa de resina o disolvente en ella y, dado que muchas composiciones no contienen material capaz de hinchar la resina, el procedimiento de esta patente no es utilizable para concentrar, o separar un componente de una de tales mezclas.

El presente invento proporciona un procedimiento para la concentración o separación de un compuesto orgánico que tiene en su molécula partes de polaridades considerablemente diferentes en una composición que lo contiene, tal como una solución acuosa del compuesto, la cual puede, o no, contener otras sustancias disueltas en ella. También puede usarse para separar un compuesto orgánico inmisible en agua, tal como un aceite, de sistemas acuosos en los cuales está disperso, emulsificado o en suspensión el compuesto orgánico. La concentración o la separación de materiales orgánicos solubles en agua de sistemas disolventes acuosos constituidos por una mezcla de agua y uno o más disolventes orgánicos miscibles en agua, tales como metanol y agua, etanol y agua o acetona y agua, puede también efectuarse, aunque los rendimientos de la operación pueden ser en general inferiores a los obtenidos en un medio que consista en agua sola. De acuerdo con el pre-



sente invento, se usa un polímero reticulado esencialmente no ionógeno, macrorreticular, del tipo de condensación o de adición, que es insoluble en el medio y no es aprecia-  
blemente hinchado por el compuesto a ser separado o con-  
centrado. El polímero macrorreticular, que en la mayoría  
de las condiciones es de un tamaño de partículas comprendi-  
do entre los tamices de 1.190 a 149 micras de abertura de  
malla, pero que para algunos fines especiales puede ser de  
tan sólo aproximadamente el correspondiente al tamiz de 37  
micras de abertura de malla, tiene una porosidad de al me-  
nos el 10 por ciento (% en volumen de los poros en el cuer-  
po o cuerpos de resina) y un área superficial de al menos  
10 metros cuadrados por gramo de la resina (y hasta de  
2.000 metros cuadrados por gramo).

En general, puesto que el máximo valor de las re-  
sinas reside en el tratamiento de soluciones acuosas, son  
de preferencia no extremadamente hidrófobas o repelentes  
del agua. Las resinas preferidas son las resinas reticula-  
das que tienen parámetros de solubilidad (expresados en  
las unidades  $\sqrt{\frac{\text{calorías}}{\text{cm}^3}}$ ) de al menos aproximadamente  
8,5, y las que tienen tales parámetros hasta de 15 ó más  
son satisfactorias para uso en sistemas acuosos. El proce-  
dimiento del presente invento implica, en consecuencia,  
una operación de contacto del medio acuoso que contiene la  
sustancia soluble en agua disuelta con la resina macrorre-  
ticular insoluble en agua en la forma de partículas, ta-  
les como gránulos o glóbulos, para adsorber la sustancia  
en la superficie de la resina y subsiguientemente desorber  
la sustancia que es absorbida en la primera operación.

323167 22



Las resinas macrorreticulares aquí empleadas como adsorbentes, no se reivindican como nuevas composiciones de materia por sí mismas. Cualquiera de los materiales conocidos de este tipo es adecuado. Por ejemplo, pueden usarse los polímeros reticulados granulares de esta naturaleza preparados por polimerización en suspensión de moléculas no saturadas atilénicamente polimerizables que comprenden aproximadamente del 2 al 100 por ciento en peso de al menos 1 monómero de poli(vinil)benceno seleccionado de entre el grupo integrado por divinilbenceno, trivinilbenceno, alcoholdivinilbencenos que tienen de 1 a 4 grupos alcohol de 1 a 2 átomos de carbono sustituidos en el núcleo bencénico, y alcoholtrivinilbencenos que tienen de 1 a 3 grupos alcohol de 1 a 2 átomos de carbono sustituidos en el núcleo bencénico. Además de los homopolímeros y copolímeros de estos monómeros de poli(vinil)benceno, uno o más de ellos pueden estar copolimerizados con hasta el 98 por ciento (en peso de la mezcla total de monómero) de (1) monómeros no saturados monoetilénicamente o (2) monómeros no saturados polietilénicamente distintos a los poli(vinil)bencenos que acaban de definirse, o (3) una mezcla de (1) y (2). A fin de producir la gran porosidad y las grandes áreas superficiales específicas requeridas en el presente invento, pueden emplearse los procedimientos de polimerización por suspensión de la Patente Francesa número 1.237.343, y para referencia se incorpora aquí la exposición completa de esa solicitud de patente.

Ejemplos de los di y trivinilbencenos sustituidos con alcohol son los diversos viniltoluenos, los divinilxilenos, el diviniletilbenceno, el 1, 4-divinil-2,3,5,6-

323167

22

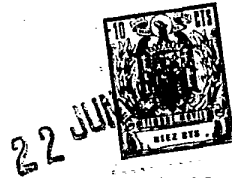


-tetrametilbenceno, el 1,3,5-trivinil-2,4,6-trimetilbenceno, el 1,4-divinil, 2,3,6-trietilbenceno, el 1,2,4-trivinil-3,5-dietilbenceno, y el 1,3,5-trivinil-2-metilbenceno.

5                    Como ejemplos de otros compuestos no saturados polietilénicamente se incluyen los siguientes: divinilpiridina, divinilnaftalenos, dialilftalato, etilenglicol diacrilato, etilenglicol dimetacrilato, divinilsulfona, polivinil o polialil éteres de glicol, de glicerol, de pentaeritritol, de monotio o ditio-derivados de glicoles, y de resorcinol, divinilcetona, divinilsulfuro, alil acrilato, dialil maleato, fumarato de dialilo, dialil succinato, dialil carbonato, dialil malonato, dialil oxalato, dialil adipato, dialil sebacato, divinilsebacato, dialil tartrato, dialil silicato, trialil tricarbollilato, trialil aconita  
10                    to, trialil citrato, trialil fosfato, N,N'-metilendiacrilamida, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendiacrilamida, trivinilnaftalenos y polivinilantracenos.

                    Ejemplos de monómeros no saturados monoetilénicamente adecuados, que pueden usarse para hacer la resina granular macrorreticular del último tipo, incluyen: metil acrilato, etil acrilato, propil acrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, butil terciario acrilato, etilhexil acrilato, ciclohexil acrilato, isobornil acrilato, bencil acrilato, fenil acrilato, alcoholfenil acrilato, etoximetil acrilato, etoxietil acrilato, etoxipropil acrilato, propoximetil acrilato, propoxietil acrilato, propoxipropil acrilato, etoxifenil acrilato, etoxibencil acrilato, etoxi  
25                    ciclohexil acrilato, y los correspondientes ésteres del ácido metacrílico, etileno, propileno, isobutileno, diiso-  
30

323167



butileno, estireno, viniltolueno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo. Los monómeros no saturados polietilénicamente que ordinariamente actúan como teniendo solamente uno de tales grupos no saturados, tales como el isopreno, el butadieno y el cloropreno, pueden usarse como pertenecientes a la categoría de no saturados monoetilénicamente.

La proporción preferida del compuesto no saturado polietilénicamente del tipo reticulado está comprendida en el margen de aproximadamente el 8 al 25 por ciento en peso de la mezcla total de monómero, a partir de la cual se prepara la resina. La polimerización por suspensión produce la resina en forma de gránulos o glóbulos que tienen un tamaño total de glóbulo en el margen de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 milímetros de diámetro medio. La forma de glóbulo de la resina es bastante útil para el procedimiento de adsorción del presente invento. En este procedimiento, el material o la sustancia a ser separada o concentrada es adsorbida en la superficie de las partículas de resina, y la eficacia del procedimiento depende de la presencia de una relación elevada de área superficial a peso de la resina. Ello está en marcado contraste con el procedimiento de absorción de la Patente para los EE.UU. Número 2.974.178 anteriormente mencionada, en la cual las partículas de resina están caracterizadas por una relación extremadamente baja de área superficial a peso (siendo solamente de aproximadamente 0,1 a 0,001 metros cuadrados por gramo, en comparación con el margen de 10 a 2.000 metros cuadrados por gramo en las resinas usadas en el presente invento). El procedimiento de absorción de

323167

22



la patente depende de la acción de solvatación o hincha-  
miento de las sustancias a ser separadas del medio líquido  
sobre el cuerpo de la resina. Las sustancias a ser separa-  
das en ese procedimiento patentado han de ser, por consi-  
5 guiente, de una naturaleza tal que hinchen la resina, y  
ser capaces de entrar en ella. La sustancia del tipo que  
el presente invento está destinado a separar, no podría  
ser separada satisfactoriamente por el procedimiento paten-  
tado, debido a que la parte de la sustancia que tiene na-  
10 turaleza altamente hidrófila impide toda acción de solvata  
ción de la parte hidrófoba de la sustancia sobre el cuerpo  
de resina. Dicho con otras palabras, la gran diversidad en  
cuanto a polaridad entre los grandes componentes de la sus-  
tancia a ser separada, impide que esa sustancia llegue a  
15 solvatar el cuerpo de resina. Puesto que el procedimiento  
de adsorción del presente invento depende de la atracción  
de la sustancia hacia la superficie de la resina (incluyen-  
do la superficie de los canales en cada partícula) y no de-  
pende de la acción de solvatación de la sustancia a ser  
20 sorbida en el sorbente de resina, esos materiales o sustan-  
cias que tienen gran diversidad de polaridad en diferentes  
partes de sus moléculas, pueden ser fácilmente separados o  
concentrados por el presente invento.

El procedimiento de adsorción puede ser llevado  
25 a cabo en una sola operación discontinua o por un procedi-  
miento continuo. En la operación discontinua, el adsorben-  
te de resina puede estar soportado en un vaso o célula de  
adsorción adecuada que, en la mayoría de las operaciones  
prácticas, adopta normalmente la forma de una torre o co-  
30 lumna convenientemente llena con las partículas de resina,

323167

22



5 las cuales pueden ser de cualquier tamaño adecuado, o correspondientes a cualquier tamiz adecuado, como por ejemplo las que pasen por un tamiz de 1.190 micras de abertura de malla pero que en su mayor parte no pasen por un tamiz de 149 micras de abertura de malla. La mezcla líquida es hecha pasar a través de la masa de resina con un caudal adecuado, por ejemplo de arriba a abajo, o viceversa, de manera que uno de los componentes sea adsorbido en las superficies de resina. Alternativamente, las partículas de resina pueden pasar en relación de contracorriente con el líquido. Por ejemplo, las partículas pueden ser alimentadas continuamente a la parte superior de una columna o torre por el fondo de la cual es alimentado continuamente el líquido, siendo retiradas las partículas desde el fondo por subsiguiente tratamiento para eliminar o separar la sustancia adsorbida, en cualquier forma de las que se indican en lo que sigue, y siendo tratado adicionalmente el líquido que sale desde la parte superior, si se desea, como se indica en lo que sigue.

10  
15  
20 Si la mezcla es una mezcla de dos componentes, por ejemplo está compuesta de A disuelto en B, de los cuales A es preferentemente adsorbido, B saldrá de la resina hasta alcanzarse el límite de la capacidad de absorción para A, después de lo cual saldrá la mezcla original A y B.  
25 B es recogido, desde luego, por separado. De este modo, se obtiene algo de B puro. Una vez alcanzado el límite de capacidad de adsorción de la resina, se separa el líquido en exceso por drenaje, centrifugado o similar, y luego se separa el líquido adsorbido, por ejemplo por destilación mediante calentamiento, por tratamiento por vapor de agua pa  
30

323167

22 JUN



ra efectuar la destilación del mismo con vapor de agua,  
por extracción (lixiviación) o desorción con agua, con so-  
luciones ácidas o alcalinas acuosas, tales como una solu-  
ción acuosa de sosa cáustica, de ácido acético, de ácido  
5 hidroc্লórico o clorhídrico, de ácido carbónico y de ácido  
sulfúrico, o un disolvente orgánico que sea fácilmente sepa-  
rable por medios tales como la destilación fraccionada, la  
cristalización de uno u otro de los líquidos, o por cual-  
quier otro procedimiento. Después de la separación del A  
10 enriquecido de la resina, la resina queda en disposición  
de ser usada de nuevo. Ese método discontinuo efectúa por  
tanto la separación de B puro y el enriquecimiento de A a  
partir de la mezcla original de A-B.

Puede efectuarse una separación completa de los  
15 componentes de una mezcla A-B mediante el uso de un desor-  
bente C por un procedimiento continuo. En un procedimiento  
continuo, que también puede denominarse procedimiento cíclico,  
la masa de resina convenientemente soportada, por ejem-  
plo en una torre o columna, puede ser alimentada alternada-  
20 mente con la mezcla líquida (por ejemplo de A y B de nuevo,  
como ejemplo sencillo) y con un desorbente. El desorbente  
C es un disolvente que es completamente miscible con A y B  
a la temperatura de funcionamiento, la cual, como se ha di-  
cho anteriormente, puede ser cualquiera superior al punto  
25 de congelación, e inferior al punto de ebullición, de par-  
te o de todos los líquidos implicados, y está preferible-  
mente comprendida entre 15 y 35°C. El desorbente usado pue-  
de ser una sustancia simple o bien puede ser una mezcla lí-  
quida de varios componentes, o bien pueden ser dos o más  
30 líquidos introducidos en sucesión. A menos que se desee

323167

22



una mezcla de C con uno u otro o con cada uno de los componentes, por ejemplo de A y B, el desorbente C deberá ser fácilmente separable de uno o de cada uno de los componentes A y B como por destilación fraccionada, por cristalización, o extracción de tal manera que uno, o los dos, de A y B pueden obtenerse en forma sustancialmente pura. En el sistema continuo, es generalmente deseable al principio de la operación llenar el lecho o columna de resina con el desorbente, introducir luego la composición líquida formada por los componentes, por ejemplo, A y B, a ser separados, e introducir luego alternadamente el desorbente y la composición. La cantidad de composición líquida A-B que puede ser introducida o hecha pasar a través de un peso dado de resina, depende de la concentración del componente preferentemente adsorbido tal como el compuesto A. Cuanto mayor sea la concentración, tanto mayor es la capacidad.

La proporción del desorbente C a ser usado depende de varios factores, incluyendo en particular la concentración del componente A ó el B que es preferentemente adsorbido en la resina y el límite de la capacidad de adsorción de la resina para tal componente. La cantidad de desorbente puede ser fácilmente determinada en cualquier sistema particular, simplemente suministrando un exceso o bien un defecto de desorbente C después de la introducción de una cantidad de mezcla (A y B), la cual esté dentro de la capacidad de separación de la resina, e introduciendo luego la segunda parte de la mezcla, como se haría en una operación normal. Si se suministra un exceso de desorbente, el efluente de la resina cambiará de una mezcla de B y



C a C puro, luego a una mezcla de A y C, luego a C, luego a una mezcla de B y C, y así sucesivamente. Cada fracción es recogida por separado y el cambio de una mezcla a C puro y de C puro a una mezcla puede seguirse fácilmente mediante análisis adecuados, como se ha indicado anteriormente, tal como por determinación del índice de refracción a intervalos frecuentes. La fracción de C puro descargado a intervalos alternados puede luego disminuirse, si se desea, por introducción de partes o porciones menores de C en las etapas subsiguientes, hasta que la cantidad de C puro descargado entre la descarga de mezclas sea cero o despreciable. Por otra parte, si se introduce un defecto de C, no habrá partes de efluente constituidas por C puro, sino que la descarga de B y C estará seguida por una mezcla de A, B y C, antes de ser descargados A y C. En este caso, la cantidad de desorbente C se aumenta en etapas sucesivas hasta que desaparece la mezcla A, B y C, o su lugar es ocupado por una cantidad despreciable de C. Este es en general el caso correspondiente a que la cantidad de desorbente añadida en cada etapa alternada es algo mayor que la cantidad de mezcla A y B añadida en cada etapa intermedia. Ello, sin embargo, puede tener excepciones, dependiendo del sistema particular, Al igual que en otras operaciones de columna, el rendimiento máximo se obtiene para velocidades de paso infinitesimales. Pero, para fines prácticos, se aumenta la velocidad de funcionamiento. En el presente caso, se usan generalmente caudales de 0,067 a 2,67 ml. de líquido/ por cc. de lecho de resina/min. En general puede conseguirse un rendimiento de funcionamiento comprendido en el margen del 55 al 95 por ciento, o superior.

323167



22 JUN 1954

Las partes separadas de efluentes recogido, algunas de las cuales contienen, por ejemplo, A y C, y otras de las cuales contienen B y C en el ejemplo citado, son luego tratados para separar el componente A o el B, si alguno de esos componentes se desea separado del desorbente  
5 C. Tal separación puede efectuarse por cualquiera de los procedimientos mencionados en relación con la separación del componente líquido deseado del efluente de lixiviación en el procedimiento discontinuo, tal como de destilación fraccionada, de congelación, de cristalización, de extracción, etc. En algunos casos, cuando el material adsorbido  
10 es una impureza y resulta antieconómico separar el material adsorbido de la resina, la resina consumida puede ser desechada.

Además de los sistemas de simple contacto o de  
15 extracción discontinuo y continuo que acaban de describirse, el líquido sometido a tratamiento puede ser hecho pasar en sucesión a través de una pluralidad de lechos fijos del copolímero adsorbente o a través de una pluralidad de lechos del mismo que son movidos continuamente o escalonadamente en relación de contracorriente con el líquido. Si se  
20 desea, en cualquiera de estos procedimientos, el líquido sometido a tratamiento puede ser convertido en vapor, por destilación, antes del contacto del adsorbente de copolímero sobre el cual es condensado en una fase líquida distinta  
25 que recubre la resina. Son particularmente ventajosos los procedimientos continuos de destilación para extracción.

El presente invento es particularmente útil para separar de una solución acuosa una sustancia orgánica disuelta en ella que tenga un componente hidrófobo y un com  
30 ponente hidrófilo. Como ejemplos se incluyen la separación

323167

224



de agentes tensioactivos, detergentes, emulsificadores, y dispersantes, de soluciones acuosas de los mismos tales como en las aguas residuales de diversas instalaciones industriales, incluyendo lavanderías, fábricas de productos químicos, tintorerías, fábricas de conservas en lata, etc. El procedimiento del presente invento puede emplearse también para la separación de esteroides desde soluciones acuosas de los mismos, incluyendo soluciones acuosas que contengan impurezas tales como sales inorgánicas, por ejemplo, cloruro sódico, sulfato sódico, etc. El procedimiento es asimismo eficaz para la separación de tripsina y otras enzimas, aminoácidos, polipéptidos, proteínas y hormonas, solubles en agua, de soluciones acuosas de los mismos.

Este invento puede emplearse para la separación de drogas - tales como teofilina, pirilamina, fenilpropamolamina, sulfato de anfetamina, fosfato de codeína, diluido, hidrocloreuro de benadril, sulfato de efedrina, maleato de ergonovina, hidrocloreuro de metadona, sulfato de morfina, hidrocloreuro de trihexifenidil, y otros materiales, los cuales contienen partes hidrófobas - de iones inorgánicos o de otros materiales orgánicos que pueden tener mayor o menor afinidad para el adsorbente. Los adsorbentes descritos en este invento pueden también emplearse para efectuar la liberación lenta y sostenida de las drogas adsorbidas cuando el adsorbente es administrado por vía interna o por vía externa a un paciente.

El presente invento es además útil para la separación de ácidos grasos que tengan de 1 a 10 átomos de carbono, de soluciones acuosas de los mismos. Se obtiene una separación eficaz con los ácidos grasos superiores, incluso



aunque éstos sean tan sólo de una solubilidad limitada en agua. Al aumentar el peso molecular del ácido graso, aumenta el grado de adsorción. Puede emplearse para decolorar azúcar y otros productos químicos.

5                   Para ayudar a los expertos en la técnica a poner en práctica el presente invento, se sugieren los siguientes modos de trabajo, a manera de ilustración, siendo las partes y porcentajes en peso y las temperaturas en °C, a menos que se indique específicamente de otro modo.

10                   1) a) Un total de 180 ml. de una solución que contiene el 1 por ciento de dodecibencenosulfonato sódico (DBS) (y también un 1 por ciento de otras impurezas, principalmente  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) se hace pasar a la temperatura ambiente a través de una columna de 1 cm. (de diámetro) x  
15                   57 cm. (de altura) conteniendo 50 ml. de un copolímero de 50 por ciento de divinilbenceno, 41 por ciento de etilvinilbenceno y 9 por ciento de estireno a un caudal de flujo de 0,067 ml./cc./min. El polímero tiene un área superficial de 330  $\text{m}^2/\text{g}$ ., una porosidad de 0,44 ml./ml. y un parámetro  
20                   de solubilidad de aproximadamente 9,1. El análisis de las fracciones de efluente muestra que un total de 0,018 g. del detergente no es adsorbido lo que indica que 1,78 g., o el 99 por ciento, del material es separado por el material resinoso. La elución del detergente es llevada a cabo  
25                   con metanol. El 86 por ciento del DBS es eluido en los primeros 1,2 volúmenes de lecho de efluente, y el 96 por ciento (1,71 g) es eluido por paso de 2,0 volúmenes de lecho de metanol.

30                   b) Se hacen pasar un centenar de volúmenes de lecho de una solución de 500 partes por millón de DBS, a la

323167 22

temperatura ambiente, a través de una columna de 50 ml. de la resina empleada anteriormente a un caudal de flujo de 0,2 ml./cc./min. Un total de 2,16 gramos, o el 83 por ciento, del detergente es adsorbido en la resina de la columna. La regeneración de la resina con 30 volúmenes de lecho de agua desionizada a 90°C separa 0,97 g, o el 45 por ciento, del DBS que había sido previamente adsorbido.

c) Un centenar de volúmenes de lecho de una solución de 500 partes por millón de DBS son hechos pasar a través de una columna de 50 ml. de un copolímero de 64 por ciento de estireno, 20 por ciento de divinilbenceno y 16 por ciento de etilvinilbenceno, a la temperatura ambiente, a un caudal de flujo de 0,2 ml./cc./min. Este polímero tiene un área superficial de 106 m<sup>2</sup>/g., una porosidad de 0,38 ml/ml, y un parámetro de solubilidad de aproximadamente 9,1. Un total de 1,43 gramos, o el 57 por ciento, del DBS es adsorbido. La regeneración con 30 volúmenes de lecho de agua a 90°C separa 1,17 g., o el 82 por ciento, del detergente adsorbido.

2) a) Se hacen pasar 200 ml de una solución que contiene 10.000 partes por millón cada una de colato sódico y cloruro sódico a través de una columna de 50 ml. de la misma resina que la usada en 1) a) anterior, a la temperatura ambiente a un caudal de 0,134 ml./cc./min. Un total de 1,60 gramos de colato sódico, o el 80 por ciento del material hecho pasar a través de la columna, es adsorbido. Se trata la resina con un volumen de lecho de agua seguido por un volumen de lecho de etanol a un caudal de 0,067 ml./cc./min. El 18 por ciento del esteroide es eluído por el agua, mientras que un total del 97 por ciento es eluído des

323167



pués del paso del etanol. El paso de un volumen adicional de lecho de etanol separa un 2 por ciento adicional de esteroide. No se aprecia cantidad alguna que pueda medirse de cloruro en las fracciones de etanol, lo que revela que se ha logrado una separación extremadamente eficaz de cloruro sódico del cloruro sódico.

b) Se hacen pasar 100 ml de una solución que contiene 10.000 partes por millón cada una de disodihidrocortisona-21-fosfato y cloruro sódico, a la temperatura ambiente, a través de una columna de 25 ml. de la misma resina usada en la parte a) anterior con un caudal de 0,134 ml./cc./min. En el efluente aparece un total de 0,113 g. de esteroide, lo que revela que 0,887 g. permanecen en la columna. Se trata la resina con un volumen de lecho de agua seguido por un volumen de lecho de metanol a un caudal de 0,067 ml./cc./min. El 37 por ciento del esteroide es eluido por el agua, mientras que el 85 por ciento es eluido después del paso del volumen de lecho de metanol. Después del paso de un volumen adicional de lecho de disolvente, es eluido esencialmente en su totalidad el esteroide adsorbido. En las fracciones de metanol no se aprecia ninguna sal detectable.

3) a) Se hace pasar una solución del 30 por ciento de azúcar de caña en bruto de la variedad Filipina a través de una columna de 50 ml. de la resina empleada en 1) a) anterior, a la temperatura ambiente, a un caudal de 0,067 ml./cc./min. Se hacen pasar 8 volúmenes de lecho de azúcar antes de que la intensidad de color del efluente alcanse un valor igual al 50 por ciento del que tiene la corriente de entrada. Al llegarse a ese punto se han decolo-

22 201  
323167



5 rado 6,7 gramos de azúcar por gramo de resina seca. La el  
ción con un volumen de lecho de acetona separa el 95 por  
ciento del color adsorbido. En un experimento similar, el  
86 por ciento de los cuerpos de color es separado por el  
paso de un sólo volumen de lecho de etanol.

10 b) Se hace pasar otra muestra de la anterior so-  
lución a través de una columna de 50 ml de la resina emplea  
da en 1) a) anterior, a un caudal de 0,067 ml./cc./min. a  
90°C. La eliminación media de color por tratamiento de 5  
15 volúmenes de lecho de solución de azúcar es del 65 por  
ciento. La regeneración a un caudal de 0,067 ml./cc./min.  
con 4 volúmenes de lecho de agua a 90°C, separa el 45 por  
ciento de la materia coloreada. La regeneración a 90°C de  
15 columnas cargadas de una manera similar, con 5 volúmenes  
de lecho de soluciones acuosas de NaOH al 0,07, al 0,10,  
al 0,20 y al 1,00 por ciento, separa el 76, el 84, el 95  
y el 72 por ciento de los cuerpos de color, respectivamen-  
te.

20 4) a) Una solución pardo oscura (pH 1,2) que con  
tiene 0,67% de lignosulfonatos, 51,5 g./l. de azúcares re-  
ductores 61,4 g./l. de total de sólidos y 3,3 g./l. de ce  
nizas, es hecha pasar a través de una columna de 50 ml. de  
la resina empleada en 1) a) anterior a un caudal de 0,067  
25 ml./cc./min. a la temperatura ambiente. Después del paso  
de 4 volúmenes de lecho de solución, se separa el 97% del  
material coloreado. A la terminación del paso de 9 volúme-  
nes de lecho a través de la columna, es sorbido el 90% de  
los cuerpos de color. El rendimiento de separación del co-  
lor en el noveno volumen de lecho es todavía del 82%. La  
30 regeneración se lleva a cabo con una solución acuosa de hi

323167

22 JUN



dróxido sódico al 1%. El 39% de los cuerpos de color es se-  
parado después del paso de dos volúmenes de lecho de rege-  
nerante. El rendimiento de regeneración alcanza un nivel  
del 57% mediante el uso de 12 volúmenes de lecho de solu-  
5 ción caústica, empleándose entonces el metanol como regene-  
rante. Después del paso de 3 volúmenes de lecho de metanol,  
se separa un total del 98% de los cuerpos de color. El pa-  
so de 4 volúmenes de lecho adicionales separa los últimos  
vestigios de color y restituye la resina a su color blanco  
10 original.

b) La misma solución empleada en la parte a) an-  
terior, es hecha pasar a través de una columna de 20 ml de  
la resina empleada en 1) c) anterior, a un caudal de 0,067  
15 ml./cc./min., a la temperatura ambiente. Después del paso  
de 3 volúmenes de lecho de solución, son separados el 13%  
de los cuerpos de color presentes en la solución de entra-  
da. Después del tratamiento de 6 volúmenes de lecho, es  
adsorbido el 22% del material coloreado. El 68% del color  
presente en el sexto volumen de lecho es separado.

20 5) 6,0 gramos de muestras de una diversidad de  
glóbulos de resina hidratados son puestos en contacto con  
50 ml. de una solución acuosa al 30% de azúcar de caña en  
bruto de variedad Filipina, durante un período de 30 minu-  
tos, a la temperatura ambiente. La Tabla I, a continuación,  
25 presenta los grados de decoloración del azúcar determina-  
dos:

323167

22



TABLA I

Composición de Polímero * (% en peso de monómeros)	Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Porosidad (ml./ml.)	Parámetro de solubilidad	Gramos de azúcar Decolorados por Gramo de Resina.
A. 50 DVB, 41 EVB, 9S	330	0,44	9,1	2,55
B. 45 AN, 30 DVB, 25 EVB	99	0,46	11,9	2,53
C. 64 MMA, 20 DVB, 16 EVB	91	0,35	9,4	1,87
D. 64 AN, 20 DVB, 16 EVB	39	0,45	13,1	1,36

\* Clave:

- DVB es divinilbenceno
- EVB es etilvinilbenceno
- S es estireno
- AN es acrilonitrilo
- MMA es metil metacrilato



6) Las cantidades dodecibencenosulfonato (DBS) absorbidas de la solución acuosa a la temperatura ambiente por resinas de diferentes estructuras, hasta un punto en que la concentración de DBS en la solución en equilibrio con la resina es de 1 gramo por litro, se dan en la  
5 Tabla II a continuación:

TABLA II

	<u>Polímero</u>	<u>Gramos de DBS adsorbidos por gramo de resina seca.</u>
10	A de la Tabla I	0,19
	El mismo que en 1) c) anterior	0,08
	3 DVB, 3 EVB, 94 S <sup>⊕</sup>	0,056
	C de la Tabla I	0,061
	D de la Tabla I	0,018
15	B de la Tabla I	0,039

<sup>⊕</sup>Véase la Clave de la Tabla I. Esta resina tiene un parámetro de solubilidad de 9,1, un área superficial de 90 m<sup>2</sup>/g, y una porosidad de 0,65 ml/ml.

20 La adsorción sigue una isoterma lineal de Freundlich hasta concentraciones de aproximadamente 5 gramos por litro. Para mayores concentraciones, las capacidades de sorción de las resinas aumentan rápidamente, debido presumiblemente a la formación de micelas en los poros  
25 de la resina.

7) El efecto del aumento de longitud de la cadena sobre el grado de adsorción se pone de manifiesto mediante una comparación de afinidades de la resina descrita en 1) a) anterior para los ácidos propiónico, butírico y  
30 valérico. Cuando 5 gramos de resina están equilibrados a

323167

22



la temperatura ambiente con 100 ml de solución que contiene inicialmente 10 gramos de ácido graso por litro, son adsorbidos 0,04; 0,077 y 0,116 gramos de ácido por gramo de resina en los casos de los ácidos propiónico, butírico y valérico, respectivamente. En todos los casos la adsorción sigue una isoterma lineal de Freundlich.

8) Cuando partes alícuotas de 50 ml de solución acuosa que contiene 45, 30, 20 y 10 mg. de tripsina están equilibradas con 0,5 g de la resina descrita en l (a) anterior, son adsorbidos 34, 21, 19 y 10 mg, respectivamente, por la resina para un pH de 7. La capacidad de tripsina aumenta al aumentar el pH y alcanza un máximo para un pH de aproximadamente 7.

9) Las cantidades de p-terciario-octilfenoxietoxi (40) etanol (OPE 40) adsorbidas de solución acuosa a la temperatura ambiente por diversos copolímeros de gran área superficial, en un punto en que la concentración de OPE 40 en solución de equilibrio con la resina es de 10 gramos por litro, se dan en la Tabla III a continuación:

TABLA III

<u>Polímero</u>	<u>Gramos de OPE 40 adsorbidos por gramo de resina seca.</u>
A de la Tabla I	0,47
25 El mismo que en l) c) anterior	0,14
C de la Tabla I	0,15
D de la Tabla I	0,09
B de la Tabla I	0,13

30 Se ha comprobado que el grado de adsorción au-



menta al aumentar la temperatura. La adsorción de p-tercia  
rio-octilfenoxietoxi (10) etanol (OPE 10) es mayor o igual  
a la obtenida para el OPE 40 en la mayoría de los casos.

5 10) Muestras de 6,0 gramos de la resina humede-  
cida por agua usada en 1) a) anterior (3,2 gramos sobre  
una base en seco) se equilibran con 100 ml de soluciones  
acuosas al 1% y al 5% de un cloruro de (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>) alcohildi  
metilbencilamonio. En el equilibrio, 0,19 y 1,31 gramos  
10 de ese compuesto de amonio cuaternario son adsorbidos por  
gramo de resina de las soluciones al 1% y al 5%, respecti  
vamente.

En lugar de los polímeros de 2 a 100 por ciento  
en peso de al menos un poli(vinil)benceno definidos en lo  
que antecede, pueden usarse aquí como adsorbentes políme-  
15 ros del 2 al 100 por ciento en peso de cualquiera de los  
otros monómeros no saturados polietilénicamente menciona-  
dos en lo que antecede.

11) El equilibrado de las soluciones acuosas de  
pirilamina maleato (PYR), fenilpropanolamina (PPA) y teofi  
20 lina (TH) con la resina usada en la parte 1) a) a la tem-  
peratura ambiente, revela que son adsorbidos 145, 126 y  
120 miligramos de PYR, PPA y TH, respectivamente, por gra  
mo de resina seca hasta un punto en que la concentración  
de la droga en la solución en equilibrio con la resina es  
25 de 1 gramo por 100 mililitros.

La presente solicitud que corresponde a la pre-  
sentada en los Estados Unidos de América, el 24 de Febre-  
ro de 1.965, bajo el número 435.058, se acoge a los bene-  
ficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-  
30 dad Industrial.

323167

22



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5                   1.- Un procedimiento para separar una sustancia orgánica, soluble en agua, disuelta de un medio acuoso que la contiene, que comprende poner en contacto el medio con partículas de un polímero reticulado insoluble en agua de moléculas no saturadas polimerizables, caracterizado por  
10 el hecho de que el material a ser separado tiene en su molécula una parte hidrófoba y una parte hidrófila y por que se usa un polímero macrorreticular esencialmente no ionógeno que comprende aproximadamente del 2 al 100 por ciento en peso de al menos un monómero de poli(vinil)benceno,  
15 consistente en divinilbenceno, trivinilbenceno o un alcoholdivinilbenceno que tiene de 1 a 4 grupos alcohol de 1 a 2 átomos de carbono sustituidos en el núcleo bencénico, o un alcoholtrivinilbenceno que tiene de 1 a 3 grupos alcohol de 1 a 2 átomos de carbono sustituidos en el núcleo  
20 bencénico, cuyo polímero tiene una porosidad de al menos el 10%, un área superficial de al menos 10 metros cuadrados por gramo, no es apreciablemente hinchado por el medio, y a la superficie del cual es adsorbida la sustancia, y luego desorber la sustancia de la resina.

25                   2.- Un procedimiento según el Punto 1, caracte-

323167

22 JUN 1965



rizado por el hecho de que se usa un polímero macrorreticular esencialmente no ionógeno que tiene un parámetro de solubilidad comprendido en el margen de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 15.

5                    3.- Un procedimiento según el Punto 1 ó el Punto 2, caracterizado por el hecho de que es llevado a cabo por medio de un procedimiento discontinuo o continuo.

10                   4.- Un procedimiento para separar una sustancia orgánica, soluble en agua, disuelta, de un medio acuoso que la contiene.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintiséis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 JUN 1965

P. A.

Alberto de Eizaburu  
Por Poder

G.D.S.

- 26 -

M. O.