



P.- 34.148

A 94022
U.S. 569.290
IJ (AMS)

336185

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

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

formulada el 28 de Enero de 1.967, con el núm. 336.185

e n

E S P A Ñ A

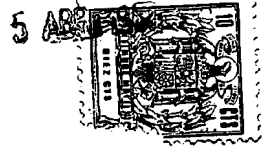
por VEINTE años

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

"UN METODO DE ELIMINAR MATERIAL COLOIDAL EN FORMA DE PARTI
CULAS A PARTIR DE UN SISTEMA LIQUIDO"

Este invento se refiere al tratamiento químico de
soluciones acuosas, y en particular al tratamiento de cual-
quier tipo de agua, incluyendo aguas desionizadas, para eli-
minar materiales en forma de partículas, tales como sílice
y óxidos metálicos hidratados coloidales.

Más específicamente, de acuerdo con el presente
invento, se crea un método de eliminar material coloidal en
forma de partículas desde un sistema líquido, incluyendo si-
lice y óxidos metálicos hidratados coloidales que puedan es-
tar presentes, caracterizado por poner en contacto íntimo



al sistema con resinas de intercambio aniónico que tienen una estructura macrorreticular, y diámetros medios de poros que están dentro del margen de aproximadamente 10.000 Å a aproximadamente 500.000 Angstrom.

5 La eliminación de sílice desde aguas de alimentación para calderas ha resultado un importante problema en los últimos años con la tendencia hacia calderas a presión más alta. Una explicación detallada de la necesidad de dicha eliminación está indicado o figura en la Patente USA 2.504.695.

10 Esta Patente señala claramente el hecho de que se han conocido métodos de intercambio de iones para la eliminación de sílice soluble o no coloidal. Los materiales que han hecho posible la eliminación por dichos métodos son las resinas de intercambio aniónico fuertemente básicas, generalmente del tipo de amonio cuaternario, de la estructura de gel convencional descrita en la Patente USA 2.591.573 o de la estructura macrorreticular convencional descrita en la patente USA 3.037.052.

15 Ya que el funcionamiento de una caldera a alta presión depende de la cantidad total de sílice que se acumula en ella, los métodos anteriormente conocidos para eliminar solo sílice no coloidal, no han sido suficientes para resolver satisfactoriamente el problema. En efecto, la incapacidad de los sistemas de resinas de intercambio ionico para eliminar sílice coloidal ha sido una grave desventaja para la utilización

20 de métodos de intercambio ionico en la desionización de aguas para diversas aplicaciones. Además de las calderas, por ejemplo, la industria electrónica y las diversas industrias que dependen de aplicaciones de la energía nuclear, han necesitado desde hace mucho tiempo la eliminación del material en forma

25 de partículas de las aguas que están obligadas a emplear, y

30

336185

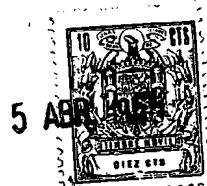


esta necesidad no ha sido satisfecha por las técnicas anteriormente conocidas de eliminación de sílice o desionización. Aunque se han utilizado lechos de filtros de poco espesor de resinas de intercambio ionico finamente pulverizadas para eliminar sílice y hierro coloidales desde fluidos salientes desionizados, su utilización deja mucho que desear a causa de su limitada eficacia y de su incapacidad de ser regenerados.

El presente invento hace posible la eliminación deseada de material coloidal en forma de partículas, tal como sílice y similares, creando una nueva resina y un nuevo procedimiento que eliminan satisfactoriamente los materiales coloidales a los que hasta ahora no ha sido posible extraer o eliminar mediante materiales y métodos de la técnica anterior. Los materiales del presente invento son resinas de intercambio anionico que tienen una estructura macrorreticular. Están caracterizados de forma singular por tener diámetros medios de poros cuyo tamaño oscila entre 10.000 y 500.000 Angstrom. Esto ha de ser comparado con las resinas de estructura macrorreticular de la técnica anterior, tales como las descritas en la Patente USA 3.037.052, cuyos diámetros medios de poros han oscilado entre 30 y 800 Angstrom. Se puede efectuar una comparación adicional con las resinas de tipo de gel convencionales, también anteriores, tales como las descritas en la Patente USA 2.591.573, que no tienen estructura macrorreticular ni macroporosa.

Cuando se intenta eliminar material coloidal en forma de partículas por métodos convencionales, por ejemplo utilizando una sucesión de filtros y/o coaguladores, solo se eliminan porciones muy pequeñas de estas partículas. De mane-

336 185



ra usual, se pueden emplear filtros de carbono para este fin, y esto es seguido frecuentemente por utilización de una mezcla de resinas de intercambio aniónico y catiónico, que desionizarán o desmineralizarán el agua. El fluido saliente de dicha serie de tratamientos estará desprovisto generalmente de todos los iones que se pretende eliminar, con el fin de hacer al agua útil para calderas y otras aplicaciones de este tipo, excepto la sílice, óxidos metálicos u otros materiales coloidales en forma de partículas. Ahora, en virtud del presente invento, dicho material coloidal en forma de partículas es eliminado fácilmente del agua mediante las nuevas resinas macrorreticulares, y las resinas pueden ser regeneradas fácilmente para eliminar el material en forma de partículas recogido sobre las mismas, y se hace posible de esta manera que las nuevas resinas sean utilizadas de nuevo repetidas veces en procedimientos cíclicos comercialmente aceptables.

Una comparación de la capacidad de la resina del presente invento para eliminar material coloidal en forma de partículas, y la de las resinas convencionales del tipo de gel convencional y macrorreticular de la técnica anterior, se puede observar haciendo referencia a la figura 1. Las curvas de este dibujo comparan las velocidades de eliminación de sílice coloidal, utilizando diversas resinas de intercambio aniónico de amonio cuaternario de base fuerte. En esta comparación, se emplearon diferentes pesos de resina húmeda, a diferentes temperaturas, en tres experimentos separados identificados en los dibujos como A, B y C, respectivamente. En todos los casos las resinas fueron utilizadas para eliminar sílice coloidal que estaba presente en una concentración de 1.000 ppm

336 185

5 APR



(partes por millón) en una dispersión de 200 mililitros de agua. Se midió el porcentaje de sílice coloidal eliminada en cada uno de cuatro días consecutivos.

5 En A la temperatura era 27°C, y se utilizaban 4,0 g de resina húmeda. En B la temperatura era aproximadamente 3°C y se utilizaban 14,0 g. de resina húmeda. En C la temperatura era 50°C y se utilizaban 4,0 g. de resina húmeda.

10 Las resinas utilizadas en los experimentos registrados en la figura 1 eran las siguientes: (1) una resina de intercambio aniónico de amonio cuaternario del tipo de gel convencional, que es conocida comercialmente como Amberlite IRA-400, y que tiene la estructura descrita de manera general en la Patente USA 2.591.573. (2) Una resina de intercambio aniónico de amonio cuaternario similar, que es conocida
15 comercialmente como Amberlite IRA-904, siendo la única diferencia de naturaleza entre las dos primeras resinas el hecho de que la primera es una resina de estireno-divinilbenceno del tipo de gel no poroso, mientras que la última es una resina de estireno-divinilbenceno macroporosa o macrorreticular, que tiene la estructura que se describe en la Patente
20 USA 3.037.052 antes mencionada. (3) La resina "X", que es la resina macrorreticular muy porosa del presente invento.

25 Una comparación de las estructuras físicas de estas tres resinas se indica en la tabla 1 siguiente. Tal como lo indicará la referencia a esta tabla, la resina de gel, Amberlite IRA-400, no tiene poros, y por lo tanto no tiene diámetros de poros que se puedan medir. Se observará que la resina macrorreticular de la técnica anterior, Amberlite IRA-904, tiene un margen de diámetros de poros desde
30 menos de 300 hasta un máximo de 1900. El tercer material, la

336 185

5 APR



resina "X", es también de estructura macrorreticular, pero el margen de sus diámetros de poros oscila entre 10.000 y al menos 100.000. Los restantes datos de la tabla I indican diferencias en la densidad y porosidad total de cada una de las tres resinas, siendo proporcionados estos datos simplemente para fines informativos para comparar la naturaleza de los tres materiales. Se deberá sobreentender que las diferencias principales que son de interés para considerar y entender el presente invento, y su progreso sobre la técnica anterior, son los datos que conciernen al margen de diámetros de poros de las resinas.

336 185

TABLA 1

Características de estructuras de poros de algunas resinas utilizadas para eliminación de sílice coloidal.

Resina	Diametro medio de poros (a)	Margen de diámetros de poros	Densidad aparente del esqueleto (ρs) ³	Densidad (g/cm ³)	Porosidad total	Penetrómetro cm3/g4	Penetrómetro cm3/g4	Area de la superficie m ² /g5
Amberlite IRA-400	Nada	Nada	1,13	1,13	Nada	Nada	Nada	< 0,1
Amberlite IRA-904	690	258 a 1900	0,55	1,114	0,502	0,906	0,88	42,2
Resina "X" (Resina del presente invento)	46,000	10,000 a 100,000	0,583	1,147	0,603	1,035	1,0	8,9

- 1.- Densidad aparente (es decir densidad de los gránulos, tomando en cuenta el volumen de los gránulos sin considerar los orificios de los mismos y dividiendo el volumen por el peso)
- 2.- Densidad del esqueleto (o densidad verdadera, que es la densidad de los gránulos propiamente dichos, como si fuesen sólidos y no tuviesen ningún hueco ni poro)
- 3.- Volumen de poros/volumen de resina.
- 4.- Volumen de poros/g de resina.
- 5.- Metros cuadrados(g de resina.

336185



336185



Refiriéndose una vez mas a la figura 1, se observará que la capacidad de las tres resinas que se acaban de describir para eliminar la sílice coloidal, varía enormemente. En la figura 1 A, la resina del presente invento eliminó 30% de la sílice coloidal en cuatro días, mientras que las resinas del tipo de gel y las de tipo macrorreticular de la técnica anterior eliminaron solo aproximadamente 5% de sílice coloidal. Similarmente, bajo las condiciones reflejadas en la figura 1 B, la resina del presente invento eliminó 90% de la sílice en un único día, mientras que en el mismo periodo de tiempo las otras dos resinas eliminarán solo aproximadamente 5%. Similarmente, en la figura 1 C, se observará que la resina del presente invento ha eliminado casi 100% de la sílice coloidal en menos de dos días, mientras que las otras dos resinas solo fueron capaces de eliminar menos del 40% en un periodo de dos a tres días.

Las resinas descritas en la figura 1 y en la tabla 1 estaban todas ellas en la forma OH. Sin embargo, se deberá entender que la resina del presente invento puede eliminar material coloidal en forma de partículas, en la forma OH o en la forma de sal, siendo regenerada fácilmente con hidróxido de sodio o ácido clorhídrico.

Los experimentos originales que establecieron la eficacia del presente invento se llevaron a cabo en el laboratorio bajo condiciones relativamente ideales. Por ejemplo, para ensayar la eliminación de sílice coloidal, el agua utilizada habia sido especialmente preparada, y contenía ácido silícico coloidal puro. Sin embargo, se admitió que el contenido de material coloidal en forma de partículas en aguas naturales que existen en diferentes partes del

336185



5 pais, o en realidad entodo el mundo, establecerían condi-
ciones diferentes que habrían de ser consideradas o abor-
dadas. Correspondientemente, se efectuaron experimentos con
aguas recogidas de un número de diferentes localidades de
los Estados Unidos, para determinar como actuaría el pre-
sente invento bajo dichas diferentes condiciones.

10 Un ensayo principal se efectuó durante algún
tiempo en la Ravenswood Station de la Consolidated Edison
Company de la ciudad de New York. Se obtuvo interesante
información allí con respecto a la regeneración de la re-
sina de intercambio ionico del presente invento en conexión
con estos experimentos. Se encontró que las sílices natura-
les y los óxidos metálicos están cargados en forma de com-
plejos de sílice y óxidos metálicos o de fragmentos de ar-
15 cilla, que normalmente son bastante resistentes a ser eli-
minados incluso por material cáustico caliente. Los óxidos
metálicos coloidales no son afectados prácticamente de nin-
guna manera por el material cáustico. Sin embargo, tanto
los silicatos como los óxidos metálicos coloidales son
20 solubilizados con ácido clorhídrico caliente. Todavía mas
efectiva es la utilización conjunta del material cáustico
caliente y del ácido caliente, siendo el método preferido
utilizar primero el ácido. Para ilustrar esta eficacia de
regeneración, se permitió que la nueva resina resultase
25 agotada en virtud de haber absorbido una plena carga de
sílice coloidal del agua la localidad de la Consolidated
Edison Co. de la Ciudad de New York, y después fue regene-
rada con los resultados mostrados en la Tabla 2 siguiente.
Tal como se observará, las regeneraciones con ácido calien-
30 te eliminaron el 100% de los silicatos y mas del 90% de los

336185



Óxidos de hierro coloidales, mientras que la regeneración con material cáustico eliminó una pequeña parte del óxido de hierro y entre 60 y 80% de la sílice.

TABLA 2

5 Regeneración de resina cargada del presente invento (resina "X")
(mg/g de resina seca - % eliminado)

	Antes de la regeneración		Después de la regeneración		
Fracción superior	Resina cargada		NaOH(acuoso) caliente	HCl(acuoso) caliente	
10 A	Residuo	19,60	12,34 (37)	0,50	(97,5)
	SiO ₂	10,94	3,29 (66,7)	0,00	(100)
	Fe ₂ O ₃	6,02	5,65 (6)	0,54	(91)
B	Residuo	5,18	4,51 (13)	0,07	(98,6)
	SiO ₂	1,17	0,16 (86,4)	0,00	(100)
15	Fe ₂ O ₃	2,97	3,29	0,00	(100)

Tal como se indica anteriormente, la naturaleza de la sílice coloidal puede variar de una zona geográfica a otra. Correspondientemente, con el fin de experimentar aun mas la capacidad de la resina del presente invento para eliminar sílice coloidal cuando la resina es regenerada, se obtuvieron muestras de agua superficial de diversos manantiales de agua en la parte oriental de los Estados Unidos, y fueron analizados en cuanto a sílice y hierro coloidales por medio de la técnica bien conocida de filtros Millipore. Las aguas que contenían cantidades significativas (0,01 ppm) de sílice coloidal fueron desionizadas entonces con Amberlite MB-1 (Un lecho mixto de resinas de intercambio aniónico y catiónico) y después fueron tratadas con la resina regenerada del presente invento. Los resultados de estos estudios están resumidos en la tabla 3 siguiente. Los datos de esta tabla indican de manera bastante clara que la

336185



sílice coloidal estaba presente en la mayor parte de estas aguas superficiales, y que en cada caso estaba combinada con hierro coloidal. Similarmente, es también evidente que la resina regenerada del presente invento es eficaz para eliminar la sílice y el hierro coloidales presentes en cada una de estas aguas, incluso aunque la relación $Fe_{2.3}/SiO_2$ variaba considerablemente. Es también bastante digno de mención que el afluente o fluido entrante en la resina "X" dejó un depósito apreciable cuando pasó a través de un filtro de membrana, pero, después de pasar a través de la resina "X", el fluido saliente no dejó prácticamente residuo sobre dicho filtro, indicando que la resina "X" es tan eficaz como los filtros de membrana para la eliminación de estos coloides.

336185

TABLA 3

Eficacia de la resina regenerada del presente invento (resina "X") para eliminar sílice y hierro coloidales de aguas del Este de los Estados Unidos

Manantial de agua	Fluido entrante ó Afluyente		fluido saliente		% de eliminación	
	SiO ₂	Fe	SiO ₂	Fe	SiO ₂	Fe
Rio Wabash Public Service Co. Terre Haute, Indiana	0,0001	7,1	0,00008	0,085	20,0	98,8
Rio James Owen Illinois Big Island, Virginia	0,000049	1,7	0,000043	0,050	12,2	97,1
Rio Savannah Continental Can Co. Augusta, Georgia	0,20	2,1	0,00012	0,045	99,9	97,9
Rio Ohio (78 km aguas arriba de Cano Ill) Lock Dam 52 Brookport, Illinois.	0,43	1,8	0,095	0,015	78,0	99,2
Rio Mississippi Arkansas Power & Light Co. Robt. E. Ritchie Station Helena, Arkansas	0,39	0,8	0,053	0,042	86,4	94,7



336185

336185

TABLA 3 (cont.)

Manantial de agua	Afluyente (ppm)		Efluente (ppm)		% de eliminacion	
	SiO ₂	Fe	SiO ₂	Fe	SiO ₂	Fe
Rio Tennessee T.V. - Cobert Plant Tuscumba, Alabama	0,031	2,7	0,000076	0,050	99,7	98,1
Rio Tennessee Pennsalt Chemical Co. Calvet City, Kentucky	0,018	1,7	0,000076	0,0025	99,6	99,9
Rio Peedee International Paper Co. Georgetown, S. Carolina	0,98	4,2	0,16	0,041	83,7	99,0

5



336185

336185



La resina de intercambio aniónico que elimina coloides, antes descrita, puede ser utilizada por si misma en la forma de hidróxido o de sal (cloruro, sulfato, nitrato, etc.) para eliminar coloides o material en forma de partículas tales como sílice u óxidos hidratados coloidales. El intercambiador puede ser empleado en forma de un lecho columna, o puede ser empleado de manera discontinua poniendo en contacto íntimo a la resina con un sistema que contiene coloides. Además, las resinas de intercambio aniónico antes descritas pueden ser utilizadas en unión con resinas de intercambio catiónico, para lograr simultáneamente la desionización y la eliminación de coloides. Se puede lograr esto por paso del sistema de coloides a través de una columna de la forma de hidrógeno de una resina catiónica de ácido sulfónico, y después a través de una columna de resina de intercambio aniónico que elimina coloides en la forma de hidróxido o de base libre, o haciendo pasar primeramente el sistema a través de la forma de hidróxido de la resina de intercambio aniónico y después a través de la forma de hidrógeno de cualquier resina de intercambio catiónico. También se puede desionizar y eliminar los coloides simultáneamente del sistema poniendo en contacto el sistema, en una columna o de manera discontinua, con una mezcla de la forma básica de la resina de intercambio aniónico y la forma de hidrógeno de la resina de intercambio catiónico.

Para demostrar la capacidad de la resina "X" para actuar simultáneamente con una resina de intercambio aniónico y como una resina que elimina coloides, se mezclaron 80 ml. de esta resina (que fue regenerada con 100 ml de NaOH 1N) con 20 ml de Amberlite IR-120, que es una resina de intercambio

336185



cati6nico de 6cido sulf6nico (que fue regenerada con 30 ml de HCl 1N), y la mezcla fue colocada en una columna de 25 mm de di6metro. Dos litros procedentes de un suministro de agua natural, que contenfa 100 ppm de electrolito disuelto y 0,05 ppm de SiO₂ y 0,05 ppm de Fe₂O₃ coloidales, fueron hechos pasar a trav6s de la mezcla, y el fluido saliente fue analizado en cuanto a conductividad, y contenido de SiO₂ y Fe₂O₃ coloidales. Los an6lisis mostraron que se habfa eliminado el 95% de SiO₂ y Fe₂O₃ coloidales, y que el electrolito disuelto se habfa reducido a menos de 1 ppm.

A causa de la naturaleza macrorreticular de la resina "X" y de sus an6logos, se pueden emplear tambi6n las resinas en sistemas distintos que el agua. Por ejemplo, pueden ser empleados para eliminar material en forma de partfculas de disolventes. Se encontr6 que una pequefia columna de la forma de hidr6xido de la resina "X", seca, elimin6 vestigios de 6xido de hierro coloidal presentes en una muestra de etanol que habfa resultado contaminada.

Preparaci6n general de resinas del presente invento

Las singulares resinas macrorreticulares del presente invento pueden ser preparadas por m6todos que son algo an6logos al m6todo descrito en la Patente USA 3.037.052 para preparar tipos de resinas macroreticulares de la t6cnica anterior. Se logra la nueva estructura macrorreticular copolimerizando mon6meros monoetil6nicamente insaturados con mon6meros de polivinilideno en presencia de ciertos compuestos. Es caracterfstico de estos compuestos el hecho de que cada uno es un disolvente para la mezcla de mon6meros que se copolimeriza, y adem6s cada uno no ejerce esencialmente acci6n disolvente sobre dicho copol6mero. Por razones de facilidad de re-

336185



ferencia, en lo que sigue, dicho compuesto será denominado "precipitante".

Es necesario que los precipitantes formen una solución homogénea con los monómeros. Otras exigencias o necesidades consisten en que los precipitantes deben ser incapaces de ejercer acción disolvente o de ser embebidos por el copolímero en ninguna extensión apreciable, o de lo contrario no se obtendrán en los copolímeros producidos las antedichas propiedades singulares. Una exigencia adicional consiste en que los precipitantes deben ser químicamente inertes bajo las condiciones de polimerización, lo cual quiere decir que no deben reaccionar químicamente con ninguno de los reaccionantes, o con el medio de suspensión, si se utiliza alguno. Una clase preferida de precipitantes es la de aquellos que son líquidos bajo las condiciones de polimerización.

La determinación de los precipitantes más eficaces y de las cantidades requeridas para la formación de un copolímero particular con una estructura macrorreticular, puede variar para cada caso, a causa de los numerosos factores implicados. Sin embargo, aunque no existe una clase única o "universal" de precipitantes aplicable a todos los casos, no es demasiado difícil determinar el precipitante que será eficaz en una situación dada. Las exigencias de solubilidad de la mezcla de monómeros, y la baja solubilidad o la falta de solubilidad del copolímeros pueden ser experimentadas de manera empírica, y las solubilidades de muchos monómeros y copolímeros son bien conocidas de publicaciones y libros de texto.

Los copolímeros reticulados son generalmente insolubles, pero absorberan o embeberan líquidos, los cuales pueden ser considerados como buenos "disolventes". Sumergiendo

336 185



el copolímero reticulado en líquidos, y determinando el grado de hinchamiento, se puede escoger un precipitante apropiado. Cualquier líquido que sea disolvente para la mezcla de monómeros, que produzca un hinchamiento despreciable del copolímero, que sea químicamente inerte bajo las condiciones de polimerización, y que sea sustancialmente insoluble en el medio de suspensión, si se utiliza alguno, funcionará o actuará como precipitante.

Como guía adicional para la selección de un precipitante apropiado, se puede hacer referencia a la bibliografía científica, por ejemplo la que se describe en Hildebrand and Scott, "Solubility of Non-Electrolytes" (3d ed., New York, 1950). En general, se puede establecer que deben existir diferencias suficientemente amplias en los parámetros de solubilidad del polímero y del disolvente, respectivamente, para que el precipitante sea eficaz. Además, una vez haya sido identificado un precipitante eficaz, se puede predecir el comportamiento de muchos otros líquidos por la posición relativa del polímero y del precipitante de referencia en tablas publicadas, dentro de la exactitud de dicha información publicada. Además, si el parámetro de solubilidad de un polímero dado ocupa una posición intermedia en estas tablas, pueden resultar eficaces disolventes tanto con parámetros altos como bajos.

Se requiere una concentración mínima de cualquier precipitante particular para realizar la "separación de fases", que es un fenómeno que se explicará seguidamente. Esto es comparable a la observación de que muchos sistemas líquidos, que contienen dos o mas componentes, son homogéneos cuando algunos componentes están presentes solo en cantida-

336185



des secundarias; pero si se sobrepasa la concentración crítica, tendrá lugar la separación en más de una fase líquida. La concentración mínima del precipitante en la mezcla de polimerización habrá de ser superior a la concentración crítica. Las cantidades superiores a dicha concentración crítica pueden variar, e influirán en cierta extensión sobre las propiedades del producto así formado.

La introducción del precipitante conduce a dos efectos, dependiendo indudablemente el segundo efecto del primero. Añadiendo el precipitante a la fase monómera, la solubilidad en la fase de monómeros de cualquier copolímero formado disminuye, y el copolímero se separa de la fase de monómeros según se forma. Este fenómeno es el citado anteriormente como "separación de fases". Según disminuye la concentración de monómeros en la masa en polimerización debido a la polimerización, y según aumenta la concentración del copolímero resultante, el precipitante es repelido con mas fuerza por la masa de copolímero y en realidad es exprimido o expulsado de la fase de copolímero, dejando una serie de canales microscópicos.

Estos canales microscópicos están separados y son distintos de los microporos que están presentes en todos los copolímeros reticulados, tal como es bien conocido para los técnicos en la materia (vease Kunin "Ion Exchange Resins", pag. 45 y siguiente, John Wiley & Sons, Inc. 1958). Aunque estos canales son relativamente pequeños en el sentido comunmente considerado, son grandes cuando se comparan con los microporos de las resinas del tipo de gel de la técnica anterior que han sido citadas anteriormente. Así, la utilización de un precipitante dá como resultado la formación de una estructura macrorreticular desusada y deseable.

5 ABR



Precipitantes apropiados para los copolímeros de estireno-divinilbenceno que se prefieren como productos intermedios para las resinas del presente invento, incluyen alcanoles con un contenido de carbono de 4 a 10 átomos, tales como n-butanol, sec-butanol, alcohol ter-amílico, n-hexanol y decanol. Hidrocarburos alifáticos saturados superiores, tales como heptano, iso-octano y similares, pueden actuar también como precipitantes en estos sistemas.

5
10 Preparación de la resina "X", utilizada para eliminar sílice coloidal en las tablas 1, 2 y 3.

Se siguió el precedente método de preparación general para la preparación de la resina del presente invento, que se empleó realmente en los experimentos que establecieron la excepcional capacidad de esta resina para eliminar material coloidal en forma de partículas. Seguidamente, se presenta el procedimiento específico empleado para preparar esta resina, la cual, de manera incidental, ha sido identificada aquí como resina "X", con el fin de distinguirla de manera mas simple de las resinas de la técnica anterior con las que fue comparada.

15
20
25
30 Ya que la resina a emplear era para la eliminación de sílice coloidal y otros materiales coloidales en forma de partículas de dicho tipo, se prefirió una resina de intercambio aniónico de base fuerte. Esta fue preparada con una funcionalidad de trimetilamonio cuaternario. El polímero que fue convertido en la resina de intercambio ionico fue preparada con una carga cuya fase acuosa consistía en 900 ml de agua de ciudad, 9,0 g de "Amberlite" W-1 (20% de sólidos), 0,09 g de "Pharmagel". La fase de monómeros fué preparada con 301,3 g de estireno, 16,7 g de divinil-

336 185



benceno (57,1%), 282,0 g de alcohol ter-amílico y 6,0 g de azo-bis-isobutironitrilo.

5 La carga fue colocada en un bote de resina de vidrio de 2 litros, equipado con un agitador de acero inoxidable, un condensador de reflujo, un embudo de adición y una envolvente de caldeo regulada térmicamente. El agua, El Amberlite W-1 y el Pharmagel fueron disueltos calentando hasta 40-45°C, y la solución fué mantenida bajo agitación. El estireno-divinilenceno, el alcohol-ter-amílico 10 y el azo-bis-isobutiro nitrilo fueron mezclados entre sí y, cuando se disolvieron, la mezcla fue cargada también en el matraz de resina. La carga fué calentada hasta 70°C y fue mantenida durante 20 horas. El polímero que resultó fue lavado varias veces con agua para eliminar el Amberlite 15 W-1, y el alcohol ter-amílico fue eliminado por destilación con vapor de agua, lo cual dura normalmente aproximadamente 5 horas, La carga fue enfriada entonces hasta aproximadamente 35-40°C, y fue lavada nuevamente con agua. El polímero, que estaba en la forma de gránulos resinosos, 20 fue escurrido sobre un filtro de succión y fue secado hasta peso constante en una estufa de vapor de agua a una temperatura de aproximadamente 70°C, durante aproximadamente 20 horas el procedimiento de secado. Los gránulos secos fueron entonces tamizados entre tamices de 210 a 841 micras 25 de abertura de malla para eliminar las partículas finas y las gruesas.

Los gránulos así obtenidos constituían el producto intermedio, que debió ser clorometilado y aminado con el fin de formar la resina de intercambio iónico. A este 30 fin, las cargas consistían en 212 g (2,0 moles) de los grá-

336185



5 nulos intermedios , cuya preparación se acaba de descri-
bir, 484 g (6,0 moles) de eter clorometílico, 1.200 ml
(1.500g) de dicloruro de etileno, 160 g(1,2 moles) de
AlCl₃, 800 ml de una solución de inactivación, constitui-
da por 6,5% de NaH₂PO₄ y 5,5% de H₂SO₄ en agua, 20 g de
NaHCO₃, y 500 ml de trimetilamina al 25% (2,0 moles):

10 Los gránulos de resina, el eter clorometílico y
el dicloruro de etileno fueron cargados en un matraz de 5
litros, equipado con un agitador de vidrio, un termómetro y
un condensador de reflujo que tenia en su parte superior un
tubo de secado de CaCl₂. La carga fue agitada durante me-
dia hora para hinchar los granulos. El AlCl₃ fue añadido
15 en un número de pequeñas porciones a intervalos de 20 mi-
nutos, manteniendo la temperatura entre 30 y 40°C, y agi-
tando la carga durante 4 horas. El eter clorometílico y el
dicloruro de etileno fueron separados por destilación has-
ta que la temperatura del matraz llegó a 80°C, y se añadió
aproximadamente la mitad de la solución de inactivación
en una corriente fina, a través de un embudo de goteo con
20 agitación y enfriamiento exterior, para mantener la tempe-
ratura de la carga menor que 30°C. Después de agitar la
carga durante 20 minutos, toda la fase líquida fue retira-
da con un filtro de barra. Se añadió el resto de la solución
de inactivación y se agitó la carga durante 20 minutos,
25 siendo retirado el líquido igual que anteriormente. La re-
sina fue lavada varias veces con agua, se agitó durante 15
minutos, y el líquido fue evacuado nuevamente con un fil-
tro de barra. Se añadió una solución neutralizadora que
contenía aproximadamente 20 g de NaHCO₃ disueltos en 800 ml
30 de agua, siendo agitada la carga durante media hora y sien-

336185



do evacuado el neutralizador. La resina fue lavada nuevamente con agua.

5 En este momento, se realizó la aminación, añadiendo la trimetilamina acuosa en forma de una fina corriente a través de un embudo de goteo, manteniendo la carga entre 20 y 25°C, y agitándola durante aproximadamente 4 horas. Cualquier cantidad remanente de dicloruro de etileno fue separada por destilación con vapor de agua, y se añadió agua para mantener fluida a la suspensión.

10 El procedimiento precedente, el cual, desde luego, es meramente ilustrativo del método de preparación de la resina, proporcionó un rendimiento en húmedo de aproximadamente 1.400 g con un contenido de sólidos de aproximadamente 27% y un rendimiento en seco de aproximadamente 5%. La capacidad de retención de humedad de la resina oscilaba entre 15 70 y 74%; la capacidad de intercambio aniónico tenía un mínimo 3,7 miliequivalentes/gramo. La porosidad de la resina oscilaba entre 0,9 y 1,0 cm³/g, el margen de tamaños de poros se extendía desde 30.000 a 200.000 Angstrom y el 20 area de la superficie oscilaba entre 5 y 20 m²/g.

Aunque se prefieren resinas con funcionalidad de base fuerte para la eliminación de sílice coloidal y otros materiales coloidales en forma de partículas de dicho tipo, resinas de intercambio aniónico de base débil que tengan la 25 misma estructura macrorreticular singular, realizarán también la función deseada. Dichas resinas de intercambio aniónico de base débil fueron preparadas exactamente de la misma manera que las resinas de base fuerte cuya preparación se describió anteriormente, con la excepción de que la trimetilamina fué reemplazada por dimetilamina, dietilamina, 30

336185

5 APR



monometilamina, etanolaminas, etc. Estas resinas de intercambio aniónico de base débil, aparte de las diferencias en los grupos funcionales de intercambio iónico, eran exactamente de la misma estructura que las resinas de intercambio aniónico de base fuerte, particularmente en lo que se refiere a su grado de macrorreticularidad y a sus tamaños medios de poros.

Se pueden idear desde luego, otros medios de preparar la singular estructura macrorreticular poseida por las resinas del presente invento, cambiando algunos de los reaccionantes utilizados en el procedimiento o cambiando las condiciones de reacción. Para los fines del presente invento, no importa la manera en que se producen las nuevas resinas con estructura macrorreticular, con tal que un número sustancial de poros de cada gránulo de resina tenga diámetros que oscilen entre 10.000 y 500.000 Angstrom. (Resinas que tengan diámetros de poros que oscilen en promedio alrededor de aproximadamente 500.000 Angstrom, se pueden obtener variando los procedimientos antes indicados para preparar la resina "X", consistiendo una de dichas variaciones en aumentar la temperatura de polimerización hasta 80-85°C. Dichas resinas eliminan material coloidal en forma de partículas de manera muy satisfactoria de acuerdo con el presente invento). Dichas resinas, de acuerdo con la descripción anterior, eliminarán con eficacia sílice óxidos metálicos y coloidales y otras especies aniónicas coloidales, incluyendo ácido húmedo y virus. Estas resinas, tal como se ha demostrado, pueden ser regeneradas fácilmente con una técnica de regeneración con ácido y/o con ácido y álcali. Correspondientemente, pueden ser utilizadas con mucha eficacia y eficiencia en muchas aplicaciones comerciales.

336185



Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 1 de agosto de 1.966 núm. 569.290, se acoge a los beneficios del artº 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

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:

10 1.- Un método de eliminar material coloidal en forma de partículas a partir de un sistema líquido, incluyendo sílice y óxidos metálicos hidratados coloidales que puedan estar presentes, caracterizado por poner íntimamente en contacto el sistema con resinas de intercambio aniónico que tengan una estructura macrorreticular y diámetros medios
15 de poros que estén dentro del margen de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 5000.000 Angstrom.

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el sistema líquido que es tratado es un sistema acuoso.

20 3.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que los diámetros medios de poros de las resinas están dentro del margen de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 100.000 Angstrom.

25 4.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que las resinas están en la forma básica.



5.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que las resinas están en la forma de sal.

5 6.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el sistema líquido que es tratado, es uno que ha sido tratado previamente de manera que esté esencialmente desionizado, y contenga, como material extraño principal remanente, solo material en forma de partículas, incluyendo sílice
10 y óxidos metálicos hidratados coloidales.

7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que el sistema líquido que es tratado es uno que ha sido sometido previamente a un tratamiento desionizante, que consiste en poner íntimamente en
15 contacto al sistema con una sucesión de filtros, o emplear coagulantes para ayudar a la desionización, o ambas cosas.

8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que el sistema líquido que es tratado es uno que ha sido previamente desionizado por tratamiento con una mezcla de resinas convencionales de intercambio aniónico y catiónico.
20

9.- Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que las resinas de intercambio anionico que tienen una estructura macrorreticular y cuyas partículas tienen diámetros
25 medios de poros que están dentro del margen de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 500.000 Angstrom, son utilizadas en mezcla con una resina de intercambio catiónico en la forma de hidrógeno, para lograr de esta manera la desionización y eliminación simultáneas de material coloidal desde el
30 sistema líquido que es tratado.

336185



10.- Un método de eliminar material coloidal en forma de partículas a partir de un sistema líquido.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

5

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

5 ABR 1966

Madrid,

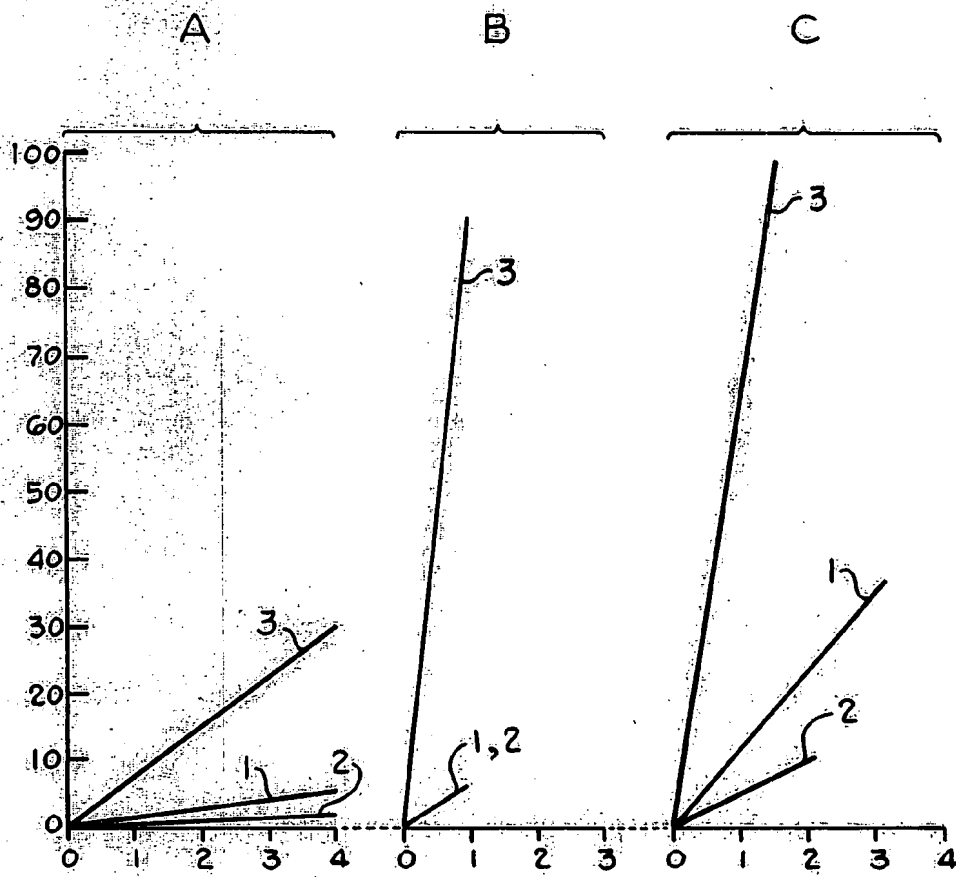
P.A.

Alberto de Elzabur

336185



Fig. 1



336 185

Alberto de Echebur
P. U. T. C.