

413685



Int. Cl.² C09D

No. 413.685

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NORDDEUTSCHE AFFINERIE

RESIDENCIA: Alsterstrasse 2 2 HAMBURG - 36

(ALEMANIA FEDERAL)

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUPERFICIES ACTIVAS MEDIANTE RECUBRIMIENTO DE SOPORTES APROPIADOS CON SOLUCIONES O SUSPENSIONES DE SUSTANCIAS DE REACCION QUE SON ACTIVAS POR SI MISMAS O QUE SON ACTIVADAS MEDIANTE UN TRATAMIENTO POSTERIOR.

Prioridad: Patente alemana P 22 18 900.0 del 19-4-72

TR

413685

- 1



1 El invento se refiere a un procedimiento pa-
ra la obtención de superficies activas mediante recubri-
miento de soportes apropiados, con soluciones o suspensio-
nes de sustancias de reacción que son activas por sí mismas
5 o que son activadas mediante un tratamiento posterior.

Las sustancias sólidas cuyas superficies in-
tervienen en el desarrollo de reacciones, tienen que estar
presentes generalmente de forma finamente repartidas, para
lograr una velocidad de reacción alta.

10 Para evitar la necesidad de mezclar y separar
constantemente la solución de reacción y la sustancia sól-
da, que por regla general suele ser muy costoso, es conoci-
do aplicar la sustancia sólida mediante precipitación a par-
tir de soluciones sobre soportes de superficie grande o -
15 formar cuerpos porosos. La disminución de efectividad que
lleva consigo es tolerada.

Las exigencias que tienen que cumplir tales
cuerpos sólidos activos son múltiples. Como magnitudes más
importantes se citan aquí solo la resistencia a la abrasión,
20 la capacidad, la velocidad de reacción y la estabilidad quí-
mica. Estas son características que en parte pueden lograr-
se únicamente mediante medidas contradictorias entre sí du-
rante la fabricación.

25 En los intercambiadores de iones sólidos, se
obtienen cuerpos microporosos de elevado peso molecular, se-
gún las reglas de la química de moléculas elevadas a partir
de sustancias de bajo peso molecular. Los posibles grupos
funcionales que o están presentes ya en las sustancias de
partida o se obtienen mediante tratamiento posterior, se -
30 limitan a pocos tipos con carácter ácido, básico, formador



413685

1 de redox o formador de complejo. De esta manera no pueden obtenerse propiedades específicas a discreción.

5 El material aplicado sobre carbón activo y otros soportes generalmente porosos, tienen que adherirse fijamente sobre ellos. En muchos casos no es posible tal - unión fija o se pierde al variar el valor pH u otras propiedades del medio.

10 Con estos procedimientos conocidos puede realizarse, por lo tanto, solo una selección limitada de propiedades en forma de cuerpos sólidos activos.

15 La misión del invento consiste en dar a conocer un procedimiento para la obtención de cuerpos sólidos activos con propiedades específicas, en el que tales propiedades pueden ser elegidas de un espectro más amplio de tales propiedades específicas, y/o en el que se proporciona en muchos casos a los cuerpos sólidos activos mejores propiedades, tales como, entre otras, mayor resistencia a la abrasión, y/o mayor capacidad, y/o una velocidad de reacción más alta, y/o mayor estabilidad química, etc., que en los cuerpos sólidos activos conocidos y con la posibilidad de ligar fijamente también sustancias de reacción aptas para peptización.

25 Este problema se resuelve mediante el hecho de que a las soluciones o suspensiones de las sustancias de reacción activas o susceptibles de activarse, se añaden mezclas de aglutinantes, de los cuales al menos uno actúa como medio de floculación para las sustancias de reacción y que forman sobre los soportes recubrimientos viscosos fijamente adherentes y al mismo tiempo hinchables, conteniendo las -
30 citadas sustancias de reacción.

413685



1
5
10
15
20
25
30

El problema se soluciona de forma especialmente sencilla y con formación de cuerpos sólidos activos con propiedades especialmente buenas, si se emplean mezclas de aglutinantes que contienen, por un lado, componentes insolubles en agua o solamente poco hinchables que proporcionan viscosidad y adherencia y, por otro lado, componentes hidrosolubles o hinchables en agua que en unión con los componentes insolubles en agua se hacen insolubles en agua ellos mismos, y así no pueden desprenderse del recubrimiento que, sin embargo, hacen que el recubrimiento sea tan hinchable que resulte suficientemente permeable para las sustancias sujetas a transformación en el medio de reacción.

Para el procedimiento de acuerdo con el invento, es especialmente conveniente el empleo de las materias sintéticas insolubles en agua utilizables indistintamente para soluciones alcalinas y ácidas, que son conocidas como materia prima de pintura, en base de ésteres de acrilato - como polimerizados puros o polimerizados mixtos con ésteres de vinilo, estírol, ésteres de vinilo, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etc.

Como sustancias hidrosolubles o hinchables en agua que ligan a las sustancias activas, son apropiados, - sobre todo, los medios de floculación, en base de poliacrilato, poliacrilester, polimerizado mixto de acrilester, poliacrilamida y polietilenimina.

Las proporciones de mezcla entre las materias sintéticas insolubles en agua, por un lado, y las materias sintéticas hidrosolubles o hinchables en agua, por otro lado, pueden fluctuar entre amplios límites y dependen únicamente de las propiedades del recubrimiento deseadas, o sea, si de-

413685



1 be poseer, por un lado, más dureza y resistencia a la abra-
sión o, por otro lado, más capacidad o velocidad más alta
de reacción.

5 Generalmente es recomendable añadir de 0,1 a
5%, preferentemente 1%, de materias sintéticas hidrosolu-
bles, y del 10 al 1.000%, preferentemente 200%, de materias
sintéticas hinchables en agua, en relación a la cantidad
empleada de materias sintéticas insolubles en agua, para
10 que el recubrimiento resulte suficientemente permeable y
al mismo tiempo resistente a la abrasión. Especialmente ven-
tajoso resulta emplear conjuntamente materias sintéticas
hidrosolubles e hinchables en agua.

15 La actividad del recubrimiento puede aumentar
se añadiendo sustancias solubles o insolubles a la solu-
ción o suspensión de recubrimiento, cuyas sustancias pue-
den eliminarse después de la aplicación sobre los soportes
como tales, o mediante descomposición por completo o en par-
te, dejando en el recubrimiento poros que fomentan la reac-
ción.

20 En principio, son aptas para la formación de
poros todas las sustancias que cumplen los criterios de so-
lubilidad arriba mencionados. Como ejemplo pueden mencio-
narse compuestos orgánicos simples; tales como azúcar, urea,
etc.; sales simples, como cloruros, sulfatos, acetatos, -
25 oxalatos, etc. Resultan especialmente efectivos los hidrogen
carbonatos y carbonatos, entre los que también cuentan la
creta y la dolomita, que se descomponen mediante calenta-
miento o con ácidos bajo cesión de gas, así como los sulfi-
tos.

30 Naturalmente pueden emplearse también mezclas

413685



1 de estos formadores de poros. Las cantidades están limita-
das hacia arriba únicamente por la desintegración mecánica
de la capa. Se prefiere el 5% de sustancias solubles o di-
5 ficilmente solubles y el 50% de sustancias insolubles, en
relación al contenido total seco de aglutinantes.

La formación de hebras de las soluciones y/o
suspensiones altamente viscosas, es generalmente muy pertur-
badora, especialmente porque dificulta el recubrimiento uni-
forme de los substratos y en algunos casos lo hace comple-
10 tamente imposible. Ello se evita de forma óptima añadiendo
aminas y aminoalcoholes monómeros o polímeros, que sirven
adicionalmente de plastificantes, en cantidades hasta 1.000%
en relación a las materias sintéticas insolubles en agua.

Como substratos son apropiados, en principio,
15 todas las sustancias resistentes a los agentes con los que
se trabaja. Las superficies de los substratos pueden ser li-
sas, ya que la porosidad se produce en las capas mismas.

También es posible renunciar por completo a
los substratos si se trata de transformar solo cantidades
20 de líquido relativamente pequeñas. En los casos en los que
deben ser transformadas cantidades grandes de líquidos, es
recomendable recubrir cuerpos de llenado o tablas que se in-
troducen en células de reacción en disposición ceñida.

Otro camino muy ventajoso es el recubrimien-
25 to de material de soporte flotante. Las células de reacción
alimentadas con este material, ofrecen una serie de venta-
jas: facil fabricación, gran densidad de empaquetado, la so-
lución que fluye desde arriba recibe por el lecho de reac-
ción únicamente una resistencia al flujo muy pequeña, pues-
30 to que ahueca el material de llenado flotante según su ve-



1 locidad hacia abajo y por ello iguala al mismo tiempo la
reacción. El aire que lleva consigo no tiene influencia ne-
gativa. Los líquidos de las células pueden evacuarse comple-
tamente, lo que reduce considerablemente la cantidad de lí-
quido de lavado al cambiar los líquidos.

5 Como material de soporte flotante, son especial-
mente apropiados los materiales sintéticos espumantes, por
ejemplo, en base de poliestirol y poliuretano. La formación
de espuma puede producirse antes de la agregación a la mez-
cla o también durante el proceso de secado mismo. En el ca-
so de una formación de espuma previa, una parte apropiada,
es decir, la parte del aglutinante no afectada por la forma-
ción de espuma, puede agregarse para ligar superficialmente
los granos ligeros para un mejor manejo.

15 El orden en la agregación de los componentes
de mezcla carece de importancia para el efecto a lograr.
Por motivos prácticos es recomendable, sin embargo, intro-
ducir primero las sustancias líquidas y a continuación las
sólidas y mezclarlas y efectuar finalmente mediante mezcla-
do con los substratos, el recubrimiento propiamente dicho.

20 El procedimiento, de acuerdo con el invento,
se explicará más detalladamente en base de unos ejemplos de
realización:

25 Ejemplo 1

En 20 kgs. de una dispersión de baja viscosi-
dad (25%) de un polimerizado mixto de acrilato, usual como
materia prima de pintura, se diluyen 0,2 Kgs. de un agente
de floculación de poliacrilamida, y mediante agregación de
20 kgs, de dietanolamina, se transforma la estructura de la
solución viscosa formadora de hebras, en una pomada.

413685



1 Esta preparación se mezcla íntimamente junto
con 40 kgs. de una dispersión de alta viscosidad de un poli-
merizado mixto de éster acrílico, usual como materia prima
de pintura, 50 kgs. de estannato de calcio, 1 kg. de hidro-
5 gencarbonato sódico y 10 kgs. de "Styropor P 455" previamen-
te espumado, hasta que todos los granos de Styropor, hayan
recibido un recubrimiento uniforme y pegajoso. El material
se seca en capas ahuecadas hasta aproximadamente 100°C. Aire
circulante, vacío, así como circulación aceleran el proceso,
10 también con temperaturas bajas. Muy apropiada es una circu-
lación con alimentación simultánea de aire caliente por la me-
cánica de circulación.

 El producto es triturado de forma gruesa di-
rectamente con los soportes de secado de papel, chapa, cha-
15 pa perforada o similares, o sin ellos, y es activado median-
te reacción con ácido clorhídrico caliente al 1% aproxima-
damente. El amasado, agitación u otro movimiento mecánico,
aceleran el proceso de separación para obtener granos indi-
viduales. Debe procurarse sumergir la masa en el ácido clor-
20 hídrico a través de una placa perforada o similar por la -
fuerza ascensional de dicha masa.

 Es ventajosa la activación en un tambor gira-
torio cerrado provisto de los correspondientes elementos pa-
ra romper la corriente.

25 El final de la reacción se hace visible por
el cambio de colores de gris hacia amarillo. Después de la-
vada con agua, la masa está lisa para su utilización y es
resistente incluso al ácido sulfúrico al 60% y a una tempe-
ratura de 70°C.

30 Ejemplo 2

- 9 -
413685 - 1



1 Se utiliza la misma preparación que en el -
ejemplo 1.

5 Sin embargo, en este ejemplo se añaden 0,2
kgs. de agente de floculación de poliacrilamida en forma
de una solución acuosa al 1%. La preparación se hace más
espesa mediante la agregación de 2 kgs. de polietilenimina.

Ejemplo 3

10 Se utiliza la misma preparación que en el -
ejemplo 1.

Sin embargo, en este ejemplo como formador
de poros, se sustituye 1 kg. de hidrogenocarbonato sódico,
por una mezcla consistente en 0,5 kgs. de hidrogenocarbona-
to sódico, 10 kgs. de creta y 2,5 kgs. de sal común.

15 En caso necesario, para disminuir la fuerza
ascensional de los granos recubiertos en los medios de tra-
bajo, puede mezclarse en la proporción necesaria con las
preparaciones, cualquier sustancia insoluble, de forma pre-
ferente espato pesado o sulfato de plomo.

20 En resumen, la Patente de Invención que se
solicita deberá recaer sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento para la obtención de su-
perficie activas mediante recubrimiento de soportes apro-
piados con soluciones o suspensiones de sustancias de reac-
ción que son activas por sí mismas o que son activadas me-
diante un tratamiento posterior caracterizado porque a las
soluciones o suspensiones de estas sustancias de reacción,
se añaden mezclas de aglutinantes de los cuales al menos
uno actúa como medio de floculación para las sustancias de
30 reacción y que forman sobre los soportes recubrimientos -

413685 = 1



1 viscosos fijamente adherentes y al mismo tiempo hinchables
conteniendo las citadas sustancias de reacción.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque los aglutinantes contienen, por un la-
do, componentes insolubles en agua, o solamente poco hincha-
bles, que proporcionan viscosidad y adherencia y, por otro
lado, componentes hidrosolubles o hinchables en agua, que
en unión con los componentes insolubles en agua se hacen in-
solubles en agua ellos mismos y así no pueden desprenderse
10 del recubrimiento que, sin embargo, hacen que el recubrimien-
to sea tan hinchable que resulte suficientemente permeable
para las sustancias sujetas a transformación en el medio de
reacción.

15 3. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque como aglutinantes insolubles en agua
se emplean dispersiones conocidas como materia prima de
pintura, en base de ésteres de acrilato, en forma de po-
limerizados puros o polimerizados mixtos, con éster viní-
lico, estírol, éter vinílico, cloruro de vinilo o cloruro
20 de vinilideno.

25 4. Procedimiento según las reivindicaciones
1 ó 2, caracterizado porque como aglutinante para las sus-
tancias de reacción, se emplean medios de floculación en
base de poliacrilato, poliacriléster, polimerizado mixto
de acriléster, poliacrilamida y polietilenimina.

30 5. Procedimiento según una de las reivindi-
caciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla de aglutinan-
tes contiene de 0,1 a 5%, preferentemente 1%, de materia
sintética soluble en agua.

6. Procedimiento según una de las reivindi-

413685



1 caciones 1 a 5, caracterizado porque la mezcla de aglutinantes contiene de 10 a 1.000%, preferentemente 200%, de una o varias materias sintéticas hinchables en agua.

5 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mezcla de aglutinantes contiene tanto materia sintética hidrosoluble como también hinchable en agua.

10 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la formación de recubrimientos porosos, se añaden a la solución o suspensión sustancias solubles o difícilmente solubles, que después de la aplicación y secado de la solución o suspensión en el substrato, pueden ser eliminadas.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque a la solución o suspensión se añade aproximadamente un 5% de sustancia soluble o insoluble en relación al contenido total seco de aglutinantes.

20 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque a la solución o suspensión, se añaden sustancias insolubles que después de la aplicación y secado de la solución o suspensión sobre el substrato, son eliminadas mediante descomposición bajo formación de gas.

25 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se añade un 50% de sustancias insolubles, que pueden ser descompuestas bajo formación de gas en relación al contenido total seco de aglutinantes.

30 *me* 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se evita la formación de hebras para lograr un tratamiento mejor mediante agrega-

413685



1 ción de aminas o aminoalcoholes monómeros o polímeros, a
la solución de recubrimiento o a la suspensión de recubri-
miento.

5 13. Procedimiento según una de las reivin-
dicaciones 1 a 12, caracterizado porque como substrato del
recubrimiento se utilizan soportes flotantes.

10 14. Procedimiento según la reivindicación 13
caracterizado porque como substratos se emplean materias
sintéticas en base de poliestirol o poliuretano, que son
espumeados o que pueden ser espumeados durante la aplica-
ción de la solución o suspensión, o después de la aplica-
ción de la solución.

15 15. Se reivindica por último como objeto so-
bre el que ha de recaer la Patente de Invención que se soli-
cita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE SUPERFICIES AC-
TIVAS MEDIANTE RECUBRIMIENTO DE SOPORTES APROPIADOS CON SO-
LUCIONES O SUSPENSIONES DE SUSTANCIAS DE REACCION QUE SON
ACTIVAS POR SI MISMAS O QUE SON ACTIVADAS MEDIANTE UN TRATA-
MIENTO POSTERIOR.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado
en la presente memoria descriptiva que consta de doce pá-
ginas mecanografiadas.

Madrid 13 Abril 1.973

BERNARDO UNGRIA

P. P.

25

me

30