

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	NUMERO	454649
		21		
		22	FECHA DE PRESENTACION	29 Dic. 1976

**PATENTE DE INVENCION**

19	PRINCIPALES: 20	21	FECHA	22	PAIS
	G 16.824/75		29 de diciembre de 1975		Suiza.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FILTROS DE MATERIA INORGANICA.

71	SOLICITANTE (S)
	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE.

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	29, rue de la Fédération, 75015 PARIS, Francia.

72	INVENTOR (ES)
	Pierre BERGEZ, Ing, Jean CHARPIN, Ing.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	COMEZ ACEBO.

BAD ORIGINAL

La presente invención se refiere a un filtro de materia inorgánica así como el procedimiento para la preparación de este nuevo filtro.

5. Es conocido preparar masas inorgánicas porosas por calcinación de polvos, - en particular óxidos y metales -, para servir de materias filtrantes; sin embargo esta técnica no permite la obtención de filtros en capas muy delgadas, puesto que rápidamente queda limitada por la fragilidad de las materias puestas en juego; deja difícilmente regular, según las necesidades, el grosor de los poros y la permeabilidad de las masas filtrantes, sobre todo cuando se trata de poros muy finos. Así pues por ejemplo, no se puede pensar en obtener, por los procedimientos conocidos, un filtro de un espesor inferior a 0,2 mm a partir de un polvo cuyo diámetro de los granos no sobrepasa los 15. 5 micrones.

20. La presente invención resuelve estos problemas difíciles, haciendo posible la concepción de filtros de muy poco espesor, mecánicamente tan resistentes como sea preciso; estos nuevos filtros pueden ser flexibles, lo que presenta una gran ventaja. Pueden tener una gran permeabilidad - presentando a la vez poros extremadamente pequeños - puesto que nada se opone a emplearlos con muy pequeños espesores por ejemplo inferiores a 0,2 mm: como consecuencia industrial importante se puede, con estos nuevos filtros, conseguir una economía de grandes superficies filtrantes para asegurar un caudal del fluido a filtrar o a hacer difundir. Merced a estas cualidades nuevas características, los filtros según la invención resultan convenientes a un gran número de aplicaciones, de las que se puede citar a 25. título de ejemplo: filtración de líquidos y de gases, ultrafiltración, barreras porosas para la separación de gas por difusión, 30.

electrodos de acumuladores eléctricos, diálisis, en particular en el riñón artificial, catalisis etc.

5. El procedimiento según la invención consiste en preparar una mezcla homogénea de un polvo inorgánico, elegido para constituir la materia filtrante, con al menos una sustancia orgánica que sirve de aglutinante y un adyuvante mineral regulador de las dimensiones de poros capaz de proporcionar una película sólida o pastosa, en aplicar la mezcla sobre un soporte de resistencia mecánica requerida, atravesado por una multitud de pequeños orificios o canales de secciones netamente superiores a las de los poros del filtro a preparar, en hacer sufrir una compresión al soporte así revestido y en someter el conjunto al calentamiento con vistas a la eliminación de las sustancias orgánicas.

10. El procedimiento puede ser realizado de varias formas diferentes pero a continuación se indican diversas características complementarias de la invención que pueden ser consideradas o en diferentes combinaciones.

15. Los polvos orgánicos, que convienen para la confección de los nuevos filtros según la invención, son en general aquellos cuyo calentamiento y/o la compresión pueden proporcionar masas porosas; son por ejemplo los polvos metálicos de Fe, Ni, Co, Cr, Ag, W, Cu u otros, los óxidos como  $Al_2O_3$ ,  $MxO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  etc que es conocido a lo común por calcinación; el nuevo procedimiento puede sin embargo aplicarse igualmente a otros metales y compuestos, en particular a sales minerales.

20. Estos diferentes polvos pueden ser tomados bajo grosores de granos muy variables, pero es característico que resulten convenientes para diámetros medios de granos elementales extremadamente débiles.

25. 30.

Las sustancias orgánicas, cuya misión es la de servir de aglutinante al polvo inorgánico, se eligen preferentemente entre aquellas que, dando una película sólida y flexible, se eliminan fácilmente por calentamiento. Son sobre todo resinas o materias plásticas, o bien monómeros o cuernos condensables líquidos, susceptibles de endurecer catalíticamente o bajo el efecto del calor. Así pues se puede utilizar las diversas resinas conocidas, como por ejemplo fenoplastos, mealminas, aceites sacativos, epoxidos, poliamidas, esterres de celulosa, esterres vinílicos, poliolefinas, polibutadienos, celofan, ácido esteárico, parafina, etc, no conteniendo preferentemente alogenos.

5.  
10.

Sin embargo, la forma preferida de ejecución de la invención consiste en emplear como aglutinante una materia plástica fácil de poner en solución y susceptible de ser eliminada, sin residuo, por debajo de los 400°C. Desde este punto de vista son particularmente recomendables los polimetacrilatos de metilo, etilo o butilo, los poliácridatos correspondientes y los copolímeros de acrilatos con metacrilatos; estos plásticos son eliminables, en una atmósfera de hidrogeno, entre 300 y 400°C sin dejar residuo.

15.  
20.

De otro lado, sobre todo en mezcla con polvo de metales ferreos, especialmente con el niquel, los poliestirenos y los poli-alfa-metilestirenos, son de un empleo muy fácil; en presencia de hidrogeno y de niquel, se eliminan ya a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C.

25.

Una forma de empleo práctica de los aglutinantes consiste en ponerlos bajo la forma de solución en un disolvente apropiado, eventualmente adicionada de plastificante; se tiene así que manipular un líquido en el que es dispersado el polvo inorgánico para producir una pintura, o una pasta blanda, fácil

30.

de aplicar sobre el soporte por los métodos conocidos. La dispersión líquida puede eventualmente obtenerse sin disolvente ; por ejemplo, en el caso de las materias plásticas preferidas indicadas más arriba, es posible emplear un monómero líquido o una mezcla de diferentes monómeros, adicionado de un catalizador de polimerización; la pintura, formada por mezclado de este líquido con el polvo inorgánico, se aplica sobre el soporte, y se deja en reposo - preferentemente en atmósfera exenta de oxígeno- hasta su endurecimiento por polimerización del monómero. El sistema que contiene una muy pequeña cantidad de peróxido de benzoilo mantenido bajo nitrógeno, conviene perfectamente desde este punto de vista. Quede bien entendido que el líquido empleado como aglutinante puede ser ya parcialmente prepolimerizado.

Una forma de ejecución posible consiste en servirse de un aglutinante en emulsión, en lugar de solución, en particular cuando no existe disolventes apropiados para la resina elegida, este es el caso por ejemplo de las poliolefinas, como los polietilenos, polibutenos, etc.

Aunque los aglutinantes en forma líquida en frío se prefieran, la invención es susceptible de realización con resinas sólidas en polvo, que funden en caliente; el polvo de resina es entonces mezclado con el polvo inorgánico y el adyuvante regulador, siendo aplicada la mezcla sobre el soporte y calentándose a continuación el conjunto para hacer fundir la resina; después de un laminado, se procede al calentamiento final con vistas a la eliminación del aglutinante.

Otra forma de aplicación consiste en laminar, en frío o en caliente, una dispersión sólida o pastosa de polvo inorgánico y de adyuvante regulador en el aglutinante orgánico.

La proporción de aglutinante, en su mezcla con el polvo inorgánico, condiciona parcialmente la porosidad de la masa filtrante a obtener; los poros son creados, en efecto, por la salida del aglutinante. Así resulta que, conforme al procedimiento según la invención, la proporción de aglutinante se elige en función de la porosidad que se desea alcanzar. Sin embargo, para obtener filtros, de gran permeabilidad, la invención utiliza sobre todo proporciones de aglutinante de 25 a 60% en volumen de la mezcla, y preferentemente 40 a 55%

Según una forma de ejecución importante, el grosor y el número de los poros de los filtros son regulados por adición, a las mezclas de polvo inorgánico y aglutinante, de sustancias minerales que cumplen la misión de adyuvantes reguladores. Se ha comprobado en particular que estos adyuvantes reguladores evitan la aglomeración en montones de los granos que constituyen el polvo, o facilitaban su dispersión.

Los adyuvantes reguladores se eligen entre las sustancias minerales que no sufren calcinado, ni aglomeración, en las condiciones en las que es preparado el filtro según la invención. Su naturaleza se adapta a la naturaleza del polvo inorgánico empleado.

Los adyuvantes reguladores pueden estar constituidos por ejemplo por sustancias minerales como: carbono y materias carbonosas, carburos de elementos de los grupos IV, V y VI de la clasificación periódica, nitruros, boruros, siliciuros de los mismos elementos, óxidos refractarios, halogenuros de metales, sobre todo alcalino-terreos, combinaciones intermetálicas, tales como aluminuro de Fe o de Ni, beriliuro de níquel, etc. De un modo más general, todo compuesto mineral, que no contribuya a la aglomeración de los granos de polvo inorgánico empleado,

a la temperatura de preparación o de utilización del filtro, puede ser tomado a condición de tener una estabilidad química y física suficiente.

5. En la confección de los filtros a base de polvo muy fino de níquel, los adyuvantes reguladores empleados con ventaja son los fluoruros de Al, Ba, Ca, Mg, Sr, Ce, Th, V, es decir cuerpos con puntos de fusión superiores a 1000°C, cuerpos cuya energía libre de formación, por molécula-gramo de fluor, está comprendida entre 204 y 278 Kcal.

10. Para el mismo uso, los óxidos correspondientes, así como BeO, NbO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, más refractarios que los fluoruros, resultan convenientes y conducen al mismo resultado a dosis menores.

15. Es extremadamente importante que el adyuvante regulador se reparta de forma muy uniforme, en la masa del filtro, entre los granos del polvo inorgánico. Esta finalidad puede lograrse por una mezcla cuidadosa de un polvo extrafino de adyuvante con el polvo inorgánico.

20. No obstante se consigue un mejor resultado efectuando, según una variante de la invención, la preparación de estos dos polvos en conjunto, por corecitación a partir de una solución apropiada.

25. Otra variante del procedimiento consiste en incorporar el adyuvante regulador al aglutinante orgánico, antes o durante la preparación de la mezcla de éste con el polvo inorgánico. Preferentemente, el adyuvante es tomado en una forma soluble en el líquido que constituye el aglutinante; se puede, por ejemplo, disolver en este líquido un poco de estearato, naftenato, resinato, u otra sal de Ca, Mg, Sr, Al etc, de ácido orgánico,  
30. soluble en el disolvente utilizado. Igualmente se puede emplear

compuestos orgánicos fluorados de estos metales, que dejan un residuo de fluoruro, después de la eliminación en caliente del aglutinante.

- 5. Según una característica muy importante de la invención, la capa filtrante se deposita sobre y/o en un soporte de resistencia mecánica conveniente, que presenta por su parte una permeabilidad mayor que la de la capa. Según los fines a los que esté destinado el filtro, el soporte puede estar constituido por un enrejado, chapa perforada, tela metálica, masa porosa metálica o cerámica, etc. Igualmente puede estar constituido por un tubo macroporoso obtenido por calcinación de un polvo metálico como por ejemplo polvo de níquel. En este último caso, la capa filtrante se deposita sobre la superficie interna del tubo. Los métodos más simples y más eficaces para realizar este depósito interno son, o bien la aspiración de la mezcla de polvo, de aglutinante y de adyuvante regulador a través de la superficie interna del soporte tubular, o bien la proyección de esta mezcla sobre la superficie interna del soporte tubular, con ayuda de una microtobera, que se desplaza por el interior y en el eje del tubo.
- 10.
- 15.
- 20.

- 25. Los orificios, canales o poros que atraviesan estos soportes, deben tener secciones netamente superiores a las de los poros de la capa filtrante que tendrán que soportar. Sin embargo, sus secciones deben ser suficientemente pequeñas para retener la pintura, o pasta, en el momento de la aplicación de ésta así como la masa filtrante definitiva después de la eliminación del aglutinante. Así pues, es preciso que las secciones de los orificios de soporte estén comprendidas entre algunos límites, variables por lo demás con la naturaleza y las propiedades mecánicas y reológicas de las sustancias empleadas.
- 30.

Según una forma preferida de la invención, los diámetros medios de los orificios en el soporte son 10 a 200.000 veces mayores que los diámetros medios de los poros de la capa filtrante fijada a este soporte; ventajosamente, esta relación está comprendida entre 200 y 20.000.

Una variante consiste en emplear varios soportes que tienen orificios diferentes; eventualmente los soportes son también de naturaleza y de forma diferentes. Es así posible conciliar la resistencia mecánica del filtro con la fineza y el número requerido de los orificios que reciben la capa filtrante. Tan es así que la mezcla de polvo inorgánico y de aglutinante puede aplicarse a un soporte delgado de orificios finos, revestido por su parte de un soporte más fuerte; este es el caso por ejemplo de una tela metálica muy fina, revestida de un enrejado de hilo más grueso, descansando la tapa filtrante sobre y en la tela. A veces es útil tener la capa filtrante tomada entre dos soportes que se recubren entre sí por ejemplo se puede laminar en conjunto dos telas superpuestas, entre las que se encuentra la capa de pintura o pasta que contiene el polvo inorgánico.

En la realización de la invención, es indispensable comprimir el soporte provisto de la película de pintura, una vez seca o de pasta. Este tratamiento hace compacta la citada capa que correría el riesgo de ser demasiado porosa. La compresión tiene por efecto adelgazar la capa sin alargamiento sensible del conjunto. Puede ejercerse por medio de una prensa en una herramienta o útil apropiado, por martilleo, por laminado o por compresión hidrostática.

La eliminación del aglutinante de la capa fijada sobre el soporte es efectuada a una temperatura que depende de la naturaleza del aglutinante, y puede, consecuentemente, variar.

Sin embargo es preferible que esta operación tenga lugar a una temperatura lo más moderada posible, en particular inferior a 500°C; en el caso de filtros a base de polvos de metal ferreo, con los aglutinantes preferidos, indicados más arriba, se obtienen resultados particularmente favorables entre 150°C y 400°C en presencia de hidrogeno.

5.

Según otra forma de realización de la invención, el calentamiento con vistas a esta eliminación tiene lugar a presión reducida facilitando la vaporización de las sustancias orgánicas en presencia.

10.

Aunque en general, se recomienda eliminar totalmente el aglutinante, puede existir interes en dejar en el seno de la capa final una ligera proporción de materia carbonosa que resulta de la pirogenación del aglutinante, impidiendo el esquelto carbonoso preexistente entonces en el polvo, que se sueldan los granos de éste entre sí; ello presenta una ventaja para los polvos demasiado facilmente calcinables que tienden a dar filtros insuficientemente permeables (o de poro grueso).

15.

Inversamente, cuando el polvo inorgánico empleado no se aglomera bastante, se lleva - conforme a otra variante de la invención - el soporte con su capa a una temperatura más elevada, después de la eliminación del aglutinante.

20.

El nuevo procedimiento permite preparar filtros de diferentes espesores y diversas permeabilidades. Sin embargo, según una forma de ejecución particular, que presenta ventajas muy marcadas sobre el arte anterior, las capas filtrantes, fijadas sobre los soportes tienen nequeños espesores, en particular inferiores a 0,5 mm o incluso por debajo de 0,2 mm. Sus espesores pueden, por ejemplo, ser comprendidos entre 0,1 y 0,2 mm,

25.

Los radios medios de los poros varian entre 1 centimicron y 1

30.

micron y preferentemente entre 1 y 20 centimicrones. La porosidad de la parte filtrante puede ir de 10 a 50%, pero frecuentemente está comprendida entre 40 y 50%.

5. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para la preparación de filtros de materia inorgánica, caracterizado porque consiste en preparar una mezcla homogénea de un polvo inorgánico elegido para constituir la materia filtrante, con al menos una sustancia orgánica que sirve de aglutinante y un adyuvante mineral regulador de las dimensiones de poros capaz de proporcionar una película sólida o pastosa, en aplicar la mezcla sobre un soporte de resistencia mecánica requerida, atravesado por una multitud de pequeños orificios de secciones netamente superiores a las de los poros del filtro a preparar, en hacer sufrir una compresión al soporte así revestido y en someter al conjunto al calentamiento con vistas a la eliminación de las sustancias orgánicas.

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polvo inorgánico está constituido de una materia susceptible de proporcionar una masa porosa bajo el efecto del calentamiento.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polvo inorgánico está constituido por un metal dividido, en particular un metal ferreo y particularmente el níquel.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polvo inorgánico es un polvo de óxidos calcinables tales como  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  u otros.

25. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia orgánica, o aglutinante, está constituida por una resina.

30. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sustancia orgánica o aglutinante está constituida por una materia plástica no halogenada.

5. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la materia plástica se elige en el grupo que comprende un polimetacrilato de metilo, de etilo o de butilo, un copolímero de dicho metacrilato y un acrilato correspondiente, y un poliestireno eventualmente sustituido.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el aglutinante es empleado en solución.
10. 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el aglutinante es empleado en emulsión.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque la sustancia orgánica es un líquido polimerizable.
15. 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque el aglutinante es empleado en forma de un polvo que funde en caliente.
- 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque la proporción de aglutinante es de 25 a 60% en volumen de la mezcla con el polvo inorgánico.
20. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte se elige en el grupo que comprende una rejilla, una chapa perforada, una tela metálica, una masa porosa, una masa cerámica, metal desplegado y un tubo macroporoso.
25. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque los orificios que atraviesan el soporte son 10 a 50.000 veces mayores que el diámetro medio de los poros de la capa filtrante.
30. 15.- Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado porque el soporte que lleva la mezcla seca de polvo inorgánico, de adyuvante regulador y de aglutinante, es comprimido bajo presión en un utillaje apropiado.

5. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la compresión del soporte se obtiene mediante una operación elegida en el grupo que comprende el martilleo, el laminado y el paso por una prensa hidrostática.

10. 17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la eliminación del aglutinante es afectuada a una temperatura inferior a 500°C, y preferentemente entre 150 y 400°C en presencia de hidrogeno.

15. 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la eliminación del aglutinante es efectuada a una temperatura inferior a 500°C, y preferentemente entre 150 y 400°C en vacío.

19.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el adyuvante regulador es preparado en el seno mismo del polvo inorgánico durante la preparación de éste.

20. 20.- Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque el adyuvante regulador es preparado en el seno mismo del polvo inorgánico por co-precipitación con éste.

25. 21.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el adyuvante regulador se reincorpora al aglutinante en particular bajo la forma de una sal soluble en los disolventes orgánicos.

22.- Procedimiento para la preparación de filtros de materia inorgánica, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid,

23 DIC. 1976

COMMISSARIAT A. L'ENERGIE ATOMIQUE.