



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(19) ES	(11) NUMERO	(10) AI
(21)	478099	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	26-2-79	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
P 28 08 293.1	27-2-78	Rep. Federal Alemana

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J 5/22	

(64) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS A BASE DE POLIMEROS".

(71) SOLICITANTE (ES)	(BG-Dr. ti/Ma A3GW5181C)
AKZC NV	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
IJssellaan 82, Arnhem, Holanda.

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Wolfgang Lange y Dr. Klaus Gerlach

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE	(P.- 71.061)
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados que contienen metales y/o compuestos metálicos incluidos en distribución finísima.

La inclusión de compuestos relativamente inertes en cuerpos moldeados a base de polímeros es conocida desde hace largo tiempo. Por lo general tales sustancias aditivas por ejemplo pigmentos, son incorporadas al polímero durante la conformación. El procedimiento más conocido de este tipo es la tinción durante la hilatura o mateado de hilos y láminas de polímeros. Para ello se utiliza un cierto número de pigmentos adquiribles en el mercado, tales como dióxido de titanio, óxido de aluminio, silicato de aluminio, sulfuro de zinc etc. El tamaño de partículas de estos agentes aditivos se encuentra en el orden de magnitud de unos pocos micrómetros. Si se exige un tamaño menor, se está obligado a someter a los agentes a un proceso de trituración, moliéndolos por ejemplo durante largo tiempo en un molino de perlas o en una disposición similar. Por lo general de este modo y manera los tamaños de partículas son reducidos a aproximadamente 1 μ m.

Para un sector de utilización especial, a saber para membranas catalíticas ha sido dado a conocer otro procedimiento para la incorporación de determinados compuestos en las membranas. Así, en las patentes de los Estados Unidos 3 846 236 y 3 996 141 se describen membranas permeables, las cuales contienen un catalizador para la descomposición de peróxido de hidrógeno para formar agua y oxígeno molecular. Tales membranas están especialmente previstas para su utilización en pulmones artificiales.

Tal como se deduce del estado citado de la técnica

ca, son adecuadas para ello membranas a base de derivados
celulósicos insolubles en agua, humectables con agua, tales
como celofán (celulosa regenerada según el procedimiento de
viscosa), ésteres celulósicos, carboximetilcelulosa así co-
mo gelatinas insolubilizadas o poli(acetato de vinilo) par-
cialmente hidrolizado. Como catalizadores adecuados se men-
cionan dióxido de manganeso, partículas de plata, oro o pla-
tino y óxido o sulfuro de rutenio.

Para la fabricación de membranas para catálisis,
que contienen óxido de rutenio, en la patente de los Esta-
dos Unidos 3 996 141 se describe un procedimiento, según el
cual la membrana es tratada al mismo tiempo por uno de los
lados con una solución de una sal metálica, por ejemplo con
una solución de cloruro de rutenio, y por el otro lado con
una solución de un hidróxido de metal alcalino. Se obtiene
de esta manera un cuerpo moldeado, que contiene incluido un
óxido metálico, por ejemplo óxido de rutenio.

Al perfeccionar el conocido procedimiento se han
comprobado no obstante cierto número de dificultades. El co-
nocido procedimiento no es adecuado especialmente para una
fabricación continua de tales membranas. Así, la inclusión
del óxido en la membrana no discurre con suficiente rapidez
debido a la difusión relativamente lenta de líquidos en
cuerpos sólidos. Los tiempos de permanencia, relativamente
largos, de la membrana en la solución acuosa de NaOH condu-
cen a un deterioro y perjuicio de las propiedades mecánicas
especialmente a una disminución de la resistencia mecánica.
Además, para evitar precipitaciones perturbadoras de óxidos
en el baño de sal metálica, debe evitarse cualquier mezcla-
do de solución de sal metálica con hidróxido de metal alca-

lino. Esto es especialmente difícil, de manera especial en el caso de una realización continua del procedimiento, dado que aquí es movida la membrana que sirve de superficie de estanqueidad.

5

En el caso de conexión de los baños de tratamiento unos tras de otros aparecen problemas debido al arrastre de la solución de sal metálica a los subsiguientes baños de lejía en atención a obtener una realización limpia y visible. Debido al permanente empobrecimiento de lejía en el baño de precipitación en un proceso continuo es difícil conservar durante largo tiempo las condiciones constantes de precipitación requeridas para la consecución de inclusiones homogéneas de óxido metálico.

10

15

Misión de la presente invención son cuerpos moldeados a base de polímeros, en los cuales están incluidos metales y/o compuestos metálicos en distribución finísima. La fabricación ha de ser adecuada para una producción continua de tales cuerpos moldeados y no ha de tener los inconvenientes descritos anteriormente.

20

La misión se resuelve conforme a la invención fabricando cuerpos moldeados que se obtienen por incorporación de un compuesto metálico capaz de reaccionar, en forma de una solución y por reacción de precipitación del compuesto metálico con agentes precipitantes gaseosos, con los que se trata con gas el cuerpo moldeado, a base de un polímero, que contiene la solución del compuesto metálico.

25

Preferentemente éste se prepara tratando con gas el cuerpo moldeado que contiene la solución de compuesto metálico, con bases de bajo punto de ebullición y/o compuestos de bajo punto de ebullición de los elementos del grupo

30

VI del sistema periódico.

Como polímeros entran en consideración los que son humectados por la solución de sal metálica. Entre éstos se cuentan también polímeros en sí hidrófobos, que fueron hechos hidrófilos o por lo menos humectables por medio de medidas adecuadas, tales como por ejemplo hinchamiento, espumación etc. Especialmente cuando se utilizan soluciones acuosas de sales metálicas, se necesitan polímeros hidrófilos o humectables con agua.

Como polímeros hidrófilos o humectables con agua, adecuados y bien asequibles se prefieren celulosas regeneradas, poliuretanos, ésteres celulósicos, poli(alcohol vinílico) o policarbonatos, tales como poliétercarbonatos.

En lo que se refiere a los cuerpos moldeados no hay ninguna restricción en cuanto al principio. Cada producto conformado a base de polímeros, tal como esferas, prismas y cilindros, y además perfiles, tubos y placas etc. puede ser utilizado, en el caso del cuerpo moldeado conforme a la invención, también si la solución de sal metálica y el agente precipitante gaseoso sólo pueden actuar por un lado. Los cuerpos moldeados conformes a la invención pueden contener una sustancia mejoradora de estructura diferente, por ejemplo otros polímeros con o sin refuerzo, piezas metálicas etc., para el soporte o para mejorar el funcionamiento mecánico.

Metales y/o compuestos metálicos adecuados se deducen por un lado del efecto pretendido, por ejemplo como catalizador y por otro lado de la precipitabilidad, por medio de agentes precipitantes gaseosos. Las soluciones de sales metálicas pueden contener también varias sales metá-

licas en la mezcla.

Es conocido para el experto cuales sales metálicas pueden ser precipitadas por medio de bases de bajo punto de ebullición, tales como por ejemplo amoníaco o aminas en sus hidróxidos u óxidos o con compuestos de bajo punto de ebullición de elementos del grupo VI del sistema periódico tales como por ejemplo H_2S , H_2Se , H_2Te , mercaptanos o compuestos orgánicos de selenio con presión de vapor suficientemente elevada, como sulfuros o seleniuros o telururos. Si el metal tiende a la formación de complejos solubles con amoníaco, es posible por lo general la precipitación con aminas. En el caso de algunos metales, tales como manganeso, cobalto, níquel, cobre, zinc, cadmio y mercurio, hay que procurar que no se utilice amoníaco en exceso. Mediante tratamiento con trimetilamina se obtiene aquí inmediatamente el hidróxido u óxido. Asimismo el paladio y platino reaccionan de la manera deseada no con amoníaco, pero sí con trimetilamina. Eventualmente por medio de experimentos en tubos de ensayo puede determinarse fácilmente si con una determinada base de bajo punto de ebullición se forman y precipitan óxidos o hidróxidos. Por sustancias de bajo punto de ebullición han de entenderse aquéllas sustancias o mezclas de sustancias, cuya presión de vapor a las temperaturas utilizadas en el procedimiento es suficientemente grande para que entren en consideración para un tratamiento de cuerpos moldeados en el estado gaseoso. Por lo general el punto de ebullición a presión normal debería encontrarse por debajo del punto de ebullición del agua a presión normal. Preferentemente debería encontrarse incluso por debajo de la temperatura ambiente. Por bases en el sentido de la invención

han de entenderse sustancias que reaccionan de tal manera que transforman sales metálicas en óxidos o hidróxidos en la reacción. Elementos del grupo VI del sistema periódico son oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio, no teniendo por lo general ninguna importancia para la invención el polonio debido a su reducida existencia y a su radioactividad.

La reacción de la solución de sal metálica incluida por difusión en la membrana con compuestos de bajo punto de ebullición de los elementos del grupo VI del sistema periódico, por ejemplo sulfuro de hidrógeno, se efectúa análogamente a la reacción con bases de bajo punto de ebullición tal como por ejemplo con amoníaco o aminas, pudiendo emplearse sin problemas también cantidades en exceso de agentes precipitantes en el caso del sulfuro de hidrógeno, dado que los sulfuros de los metales precipitables con sulfuro de hidrógeno no son solubles en un exceso de sulfuro de hidrógeno.

Se puede proceder también precipitando primeramente, de la manera descrita anteriormente, óxidos o hidróxidos metálicos en el cuerpo moldeado y transformando éstos a continuación mediante tratando con sulfuro de hidrógeno gaseoso en los correspondientes sulfuros. En el caso de un número de compuestos metálicos tal procedimiento de dos etapas es incluso forzoso, a saber en aquéllos en los que una precipitación del sulfuro sólo tiene lugar en el margen alcalino. Como ejemplo de ello puede considerarse la precipitación de sulfuro de hierro. Dado que la solución de cloruro de hierro reacciona de manera ácida, un tratamiento directo de cloruro de hierro con sulfuro de hidrógeno gaseoso

no conduce a la precipitación de sulfuro de hierro. En lugar de ello se incluye en el cuerpo moldeado azufre, que procede de la descomposición parcial de sulfuro de hidrógeno en el medio ácido. Si, por el contrario, se trata primeramente con amoníaco gaseoso un cuerpo moldeado impregnado con una solución de cloruro de hierro y a continuación se trata con sulfuro de hidrógeno gaseoso, se reconoce primeramente por una coloración blanquechosa la precipitación de hidróxido de hierro y la subsiguiente transformación en el sulfuro de hierro de color verde-negro.

De igual manera se pueden precipitar por ejemplo a partir del grupo VIII de los elementos de transición los sulfuros de los metales Pd, Pt y Ru mediante tratamiento de los cuerpos moldeados, que contienen sales metálicas, con sulfuro de hidrógeno gaseoso. En caso de emplearse soluciones acuosas de sales metálicas para impregnar el cuerpo moldeado y en caso de adición previa de sulfuro de hidrógeno en exceso se obtiene en tal caso además de la precipitación de sulfuro, debido a la capacidad de reducción de sulfuro de hidrógeno un nivel de metal en el cuerpo moldeado, más o menos intensamente marcado, dependiendo de las condiciones de reacción. Si éste fuera indeseado, puede ser evitado si en lugar de la solución acuosa de sal metálica se utiliza una solución alcohólica, especialmente etanólica. Por otra parte, si se desea una precipitación de los metales, puede agregarse una reducción, por ejemplo con hidrógeno o con otros agentes reductores, como última etapa.

El tratamiento en dos etapas, descrito más arriba - primeramente con amoníaco o aminas y a continuación con sulfuro de hidrógeno - puede aplicarse ventajosamente para

la fabricación de membranas que contienen sulfuro de rutenio, las cuales, al igual que las membranas que contienen óxido de rutenio, son adecuadas para la descomposición de peróxido de hidrógeno para formar oxígeno molecular y agua.

5 Conforme a la invención, los cuerpos moldeados impregnados con sales metálicas, pueden ser tratados también con una mezcla de amoníaco o aminas y sulfuro de hidrógeno.

10 Prescindiendo de que por medio del modo de trabajo conforme a la invención se pueden fabricar cuerpos moldeados con determinada transparencia y por consiguiente también de determinado color dependiendo del óxido, hidróxido ó sulfuro etc. incluido, se puede aprovechar también la invención para la obtención de metales, óxidos metálicos o sulfuros metálicos etc., los cuales tienen un tamaño de partículas considerablemente menor de lo que puede conseguirse en caso contrario, eliminando la sustancia polímera mediante disgregación después de la precipitación del óxido o sulfuro.

20 Los cuerpos moldeados tienen una distribución homogénea finísima de los metales y/o compuestos metálicos incluidos, encontrándose el tamaño de las partículas entre 0,005 μm y 0,05 μm , preferentemente entre 0,005 μm y 0,01 μm .

25 Un sector de utilización importante para productos conformes a la invención son no obstante membranas catalíticas, y aquí especialmente membranas, que pueden hallar utilización en órganos artificiales, tales como pulmones artificiales. Estas membranas contienen preferentemente dióxido de manganeso, plata coloidal o hierro en forma de quelato, platino, plata y oro y especialmente óxido de

30

rutenio y sulfuro de rutenio.

Si se utilizan cuerpos moldeados conformes a la invención como membranas para la transferencia de oxígeno a la sangre, los tiempos de estabilidad hasta la desactivación ascienden a aproximadamente 3 horas. Estos tiempos de estabilidad pueden aumentarse no obstante considerablemente, a saber hasta 20 hasta 24 horas, si en la preparación de la solución de sal metálica se añade un fenol no sustituido y/o sustituido en una cantidad de 5 hasta 20 % en peso, referido al metal en la solución de sal metálica.

Tiempos de estabilidad similares hasta la desactivación se obtienen en el caso de membranas conformes a la invención para la transferencia de oxígeno a la sangre, si en lugar del fenol se añade a la solución de sal metálica ácido bórico en una cantidad de 5 hasta 20 % en peso, referido al metal en la solución de sal metálica. También aquí los tiempos de estabilidad son claramente superiores a 20 horas.

Objeto de la invención son por consiguiente también membranas catalíticas, en cuya fabricación un cuerpo moldeado adecuado - lámina plana o en forma de manguera o fibra hueca - por ejemplo a base de un polímero hidrófilo o humectable con agua es impregnado con una solución acuosa o alcohólica de cloruro de rutenio y a continuación se trata con gas o bien con amoníaco para la formación de óxido de rutenio o bien con mezclas de sulfuro de hidrógeno y amoníaco - para la formación de sulfuro de rutenio.

Las ventajas del procedimiento de la invención sirven evidentemente de manera general y no sólo en lo que se refiere a la fabricación de membranas que contienen óxi-

do de rutenio o sulfuro de rutenio.

Las membranas obtenidas fueron investigadas bajo el microscopio electrónico y en tal caso se comprobó que los compuestos incluidos están incluidos en los cuerpos moldeados simétricamente con respecto al centro de la membrana en distribución muy homogénea con tamaño de partículas muy pequeño y por consiguiente con una superficie activa correspondientemente grande.

Membranas, que habían sido fabricadas según la patente de los Estados Unidos 3 996 141, manifiestan bajo el microscopio electrónico un cuadro completamente diferente. Mientras que las anchuras de bordes junto a las superficies exteriores de la membrana están completamente exentas de compuestos metálicos incluidos, en una cuarta parte hasta una tercera parte del espesor de pared puede reconocerse una banda con partículas de compuestos metálicos incluidas, en la que las partículas se encuentran unas junto a otras muy densamente y forman en parte grandes aglomerados. El tamaño de partículas oscila en grado considerable y además no puede determinarse debido a que forman un velo que se marca mal desde el fondo o una capa homogénea compacta.

También en el caso de otros metales, u óxidos, hidróxidos, sulfuros o selenuros metálicos, que son catalíticamente activos, es frecuentemente ventajoso en lo que respecta al tamaño de la superficie y a la actividad de la sustancia catalizadora que por una parte estén finamente divididos pero por la otra que sean "fijos". Por ejemplo pueden utilizarse cuerpos moldeados que contienen catalizadores, tales como hilos o secciones de hilos, cintitas, láminas, tubos, perfiles o similares en lugar de polvo de cataliza-

dor. Tales catalizadores a base de cuerpos moldeados conformes a la invención poseen una superficie especialmente grande pero no tienden a las dificultades de aglutinación o arremolinamiento, conocidas en el caso de polvos.

5 La fabricación de los cuerpos moldeados conformes a la invención es posible con un gasto relativamente pequeño. Se hace pasar un cuerpo moldeado, por ejemplo una lámina plana o lámina en forma de manguera aplanada a través de un baño acuoso o alcohólico de sal metálica o se le conduce sobre un número, suficiente para la impregnación, de ruedecitas

10 que se sumergen en un baño que contiene sal metálica. La cantidad de sal metálica, que es incorporada en el cuerpo moldeado, depende del tiempo de permanencia. Este puede ajustarse por medio de regulación de la velocidad de retirada del cuerpo moldeado, especialmente mediante regulación de la

15 velocidad de los órganos de retirada, tales como ruedecitas y rodillos de enrollamiento.

Es evidente que se requiere una adaptación de las condiciones del procedimiento al correspondiente material polímero y a la forma del cuerpo moldeado. Después de la incorporación de la solución de sal metálica se separa el exceso de líquido y se hace que el cuerpo moldeado atraviese una cámara, en la que se efectúa el tratamiento con gas con agentes precipitantes gaseosos.

20 El procedimiento se explica con detalle con la ayuda de las figuras 1 y 2.

La figura 1 muestra un esquema de procedimiento para la fabricación de un cuerpo moldeado conforme a la invención en forma de lámina plana o de lámina de manguera. (Ejemplo 1)

30 La figura 2 presenta un esquema de procedimiento para la fa-

bricación de un cuerpo moldeado conforme a la invención en forma de un hilo hueco. (Ejemplo 2)

Ejemplo 1

La figura 1 se explica con ocasión de la fabricación de una membrana catalítica que contiene óxido de rutenio. Una lámina plana (1) a base de celulosa regenerada, fabricada según el procedimiento de Cuoxam, es conducida primeramente a través de un baño de humectación (2) y después sobre un sistema de ruedecitas (5), que se mueven en una cuba (4) que contiene una solución acuosa de cloruro de rutenio. La tensión de la lámina plana circulante es mantenida constante por medio de una disposición de rodillos con un rodillo compensador (3).

El exceso de solución adherida a la lámina plana se retira a continuación por medio de un rodillo de material espumado (6) que gira en sentido opuesto a la dirección de la banda continua. Después de ello la lámina plana es introducida en la cámara (7) de tratamiento con gas, en la que la lámina plana cargada con la solución de cloruro de rutenio, es tratada con gas por ejemplo con una corriente continua de 500 litros/hora de amoníaco (en condiciones normales de 20°C, 1 bar). Después de abandonar la cámara de tratamiento con gas, la lámina plana es lavada en un baño de agua (8) para eliminar de la forma más completa posible el cloruro de amonio formado en la reacción de precipitación, así como el amoníaco en exceso. A continuación la lámina plana es secada con un rodillo de material espumado (9) y se enrolla con un dispositivo de enrollamiento usual (10).

Sobre la cantidad de sal de rutenio y por consiguiente también de óxido de rutenio, que se incorpora en las láminas

de esta manera, puede influirse por medio de diversos factores. Así, la concentración de la cantidad de óxido de rutenio incluida depende evidentemente de la concentración de sal en el baño. Sin embargo, se puede ejercer también influencia sobre la concentración de óxido de rutenio en la lámina por medio de la velocidad de las ruedecitas, por una parte, y por medio de la velocidad de movimiento de la lámina, por la otra. En primer término desempeña no obstante cierto papel la capacidad de absorción de la lámina para la sal de rutenio como tal.

Si el espesor de la lámina plana es de 50 μm y ésta es conducida con una velocidad de movimiento de 0,5 m/min a través de una disposición tal como está representada en la figura 1, se obtiene una membrana que contiene 9,3 % en peso de rutenio, referido al peso de la lámina seca, si la concentración de la solución de cloruro de rutenio es de 125 g/l de rutenio, la velocidad de rotación de las ruedecitas es de 6 m/min, la temperatura del baño es de 20°C y son conducidos a través de la cámara de tratamiento con gas 500 l/h de amoníaco (en condiciones normales).

Si una membrana que contiene óxido de rutenio, obtenida de la manera descrita, se conduce después del tratamiento con gas con amoníaco a través de una segunda cámara de gasificación, a través de la cual se conduce una corriente de 300 l/h de sulfuro de hidrógeno (en condiciones normales), se efectúa una transformación total del óxido de rutenio en sulfuro de rutenio. Mediante la transformación del óxido de rutenio en el correspondiente sulfuro permanece inalterada la cantidad de rutenio en la membrana.

Membranas obtenidas de esa manera pueden utilizarse en pul-

mones artificiales. Condición previa para tal utilización es que se consiga una descomposición de peróxido de hidrógeno de por lo menos 99,95 % y la producción de oxígeno en caso de utilización de una solución de peróxido de hidrógeno al 0,25 por ciento debe ser por lo menos de 170 ml/min. m². En el caso de las membranas fabricadas conforme a la invención pueden cumplirse sin más estas exigencias. Con la membrana descrita anteriormente, que contiene óxido de rutenio, fueron determinados los siguientes valores:

Descomposición de peróxido de hidrógeno: 99,98 %,
producción de oxígeno: 287 ml/min.m².

Después de la transformación del óxido de rutenio en el correspondiente sulfuro, la producción de oxígeno ascendió a 274 ml/min. m² y la descomposición de peróxido de hidrógeno a 99,98 %.

Se obtienen resultados óptimos, si la membrana contiene 0,4 hasta 1,8 g/m² de rutenio.

Ejemplo 2

De manera análoga pueden fabricarse correspondientes cuerpos moldeados en forma de un hilo hueco. Esto se explica más detalladamente con ayuda de la figura 2:

Un hilo hueco (1') a base de celulosa regenerada, fabricado según el procedimiento de Cuoxam, cuyo espacio hueco está lleno con miristato de isopropilo, es conducido a través de un baño de humectación (2') y a continuación a través de un tubo (3'), en el cual se encuentra una solución acuosa de cloruro de rutenio. Después de abandonar el baño, es separada la solución de sal metálica en exceso adherida por medio de una esponja de material espumado (4'). A continuación los hilos huecos penetran en la cámara de tratamiento

con gas (5') en la que se introduce una corriente constante de 20 l/h de amoníaco o de sulfuro de hidrógeno. Después de abandonar la cámara de tratamiento con gas, los hilos huecos son lavados en un baño de agua (6') y finalmente enrollados en un dispositivo de enrollamiento (7') usual. Si se conducen hilos huecos con un diámetro de hilo de 0,3 mm y con un espesor de pared de 0,03 mm a través de una solución de cloruro de rutenio al 20 por ciento con una velocidad de revimiento de hilo de 1 m/min, éstos contienen después de un tiempo de permanencia de 1 minuto en la solución de cloruro de rutenio y de un tiempo de permanencia de 30 segundos en la cámara de tratamiento con gas, aproximadamente 8 % en peso de rutenio referido al peso en seco del hilo incluido en la pared de la membrana.

También estas membranas catalíticas son adecuadas para su utilización en pulmones artificiales, porque está garantizada una suficiente descomposición de peróxido de hidrógeno y una suficiente producción de oxígeno.

Ejemplo. 3

También pueden utilizarse para otra finalidad con gran éxito los cuerpos moldeados conformes a la invención, a saber para la hemodiálisis en riñones artificiales. En efecto si de la manera conforme a la invención en cuerpos moldeados, que son adecuados como membranas, por ejemplo hilos huecos, se depositan hidróxido de aluminio u óxido de zirconio hidratado, las membranas obtenidas manifiestan además de las propiedades conocidas (separación de los metabolitos) una excelente adsorción adicional para fosfatos.

La fabricación de tal membrana puede efectuarse análogamente a los métodos descritos, si en lugar de una solución de

cloruro de rutenio, se emplea una solución acuosa de oxalato de aluminio o una solución de oxalato de zirconio, siendo la concentración por ejemplo de 62,5 g/l. El tratamiento con gas se realiza con amoníaco en las mismas condiciones que han sido descritas anteriormente. Después del secado del hilo hueco a temperatura ambiente se comprueba un contenido de 1,5 % en peso de aluminio o 1,8 % en peso de óxido de zirconio. En ensayos en condiciones de diálisis se comprobó que se consigue una conversión prácticamente completa del hidróxido de aluminio incluido para formar fosfato de aluminio.

Ejemplo 4

Tal como ya se ha mencionado, los cuerpos moldeados conformes a la invención son bien adecuados como catalizadores, si contienen correspondientes metales y/o compuestos metálicos activos como catalizadores. Si, por ejemplo, hilos de poliéster hidrófilos, tales como son descritos en la solicitud de patente alemana P 27 55 341.9, son tratados con una solución de sulfato de cobre (50 g/l) y después de separar el exceso de la solución son tratados con gas con vapores de hidrazina, se obtienen hilos que contienen cobre metálico en distribución muy fina y proporcionan un catalizador sobresaliente para la eliminación de cantidades residuales de oxígeno a partir de gases inertes. Se utiliza preferentemente como guata fibrosa y se puede regenerar de manera usual. Con ayuda de tal cuerpo moldeado conforme a la invención pudo purificarse cómodamente nitrógeno con un contenido residual de 1.000 ppm de oxígeno hasta un contenido de oxígeno de menos de 1 ppm.

Los ejemplos precedentes sólo muestran algunos aspectos de

las numerosas posibilidades de utilización de la invención. Cuerpos moldeados conformes a la presente invención son utilizables excelentemente como superficie de reacción o de almacenamiento, si están estructurados en forma de recipiente, por ejemplo frascos, a base de polímeros, en cuyas paredes están incluidos metales y/o compuestos metálicos, que actúan catalíticamente o estabilizantemente sobre las sustancias que se encuentran en el recipiente. Así, por ejemplo, el hidróxido de aluminio en distribución fina impide la formación de peróxido de éteres.

Ejemplo 5

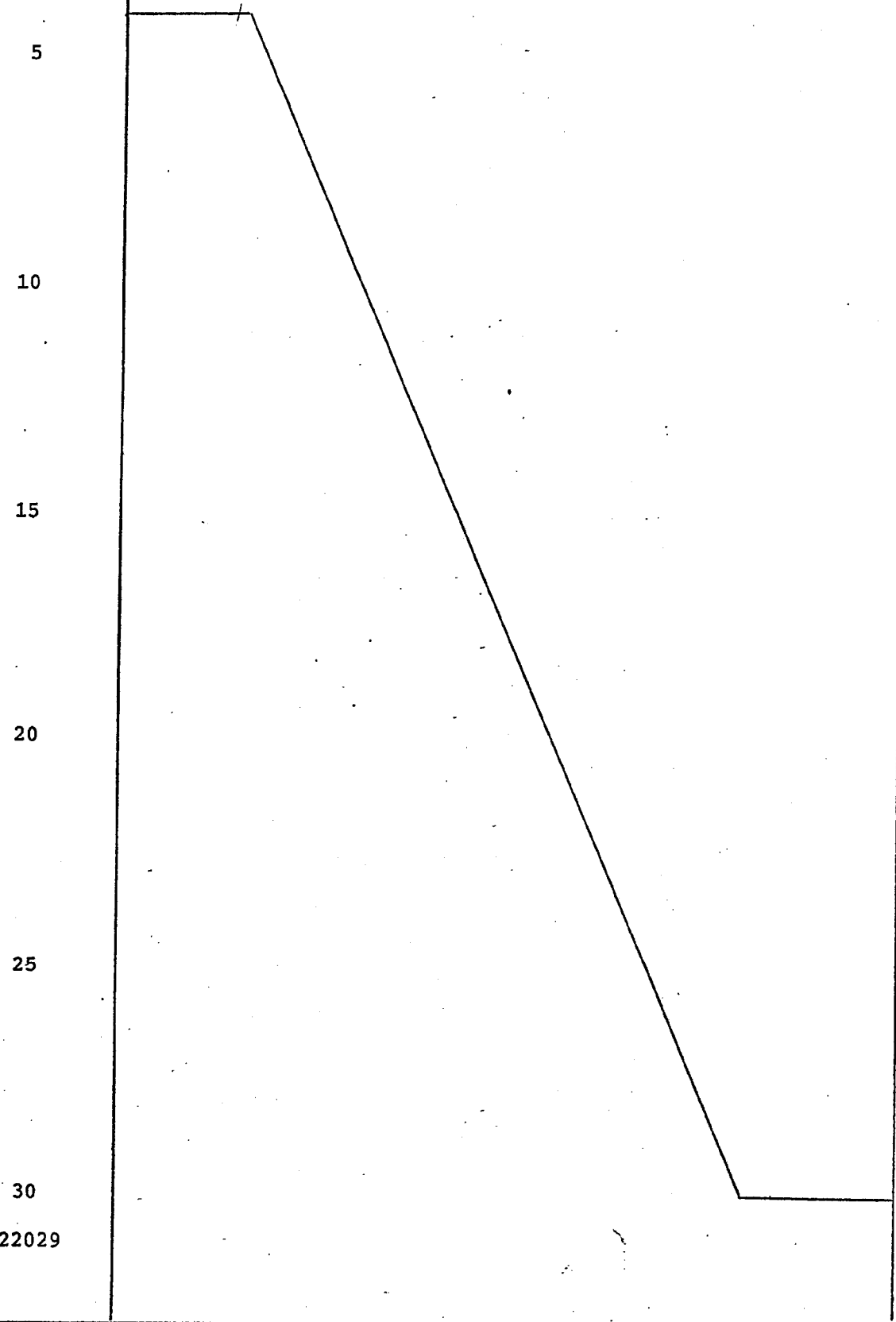
Conforme al ejemplo 1 una lámina plana (1) a base de celulosa regenerada, fabricada según el procedimiento de Cuoxam, es conducida primeramente a través de un baño de humectación (2) y después sobre un sistema de ruedecitas (5) que se mueven en una cuba (4) que contiene una solución acuosa de cloruro de rutenio, que contiene 10 % en peso de fenol, referido al rutenio. La tensión de la lámina plana circulante es mantenida constante por medio de una disposición de rodillos con rodillo compensador (3). Análogamente al ejemplo 1 la lámina plana es tratada a continuación con gas, con una corriente continua de 500 litros/hora de amoníaco, y es lavada, secada y enrollada.

La membrana contenía 9,3 % en peso de rutenio y fue ensayada con peróxido de hidrógeno sobre su idoneidad para la descomposición de peróxido de hidrógeno.

Descomposición de peróxido de hidrógeno	99,96 %
Producción de oxígeno	278 ml/min.m ²

Se ensayó además el comportamiento de la membrana en la transferencia de oxígeno a la sangre. En tal caso se compro-

bó que el tiempo de estabilidad hasta la desactivación era de 23 horas. En comparación con ello, el tiempo de estabilidad de la membrana según el ejemplo 1 fue de 3 horas.



22029

REIVINDICACIONES

5 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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1^a.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a base de polímeros, en los que están incluidos metales y/o compuestos metálicos que se caracteriza porque se introduce en un cuerpo moldeado a base de un polímero una solución de una solución de sal metálica capaz de reaccionar y ésta se trata con gas con agentes precipitantes gaseosos
15 y se lleva a reacción de precipitación.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, que se caracteriza porque a la solución de sal metálica se añade
5 hasta 20 % en peso de un fenol no sustituido y/o sustituido, referido al metal en la solución de sal metálica.

20 3^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, que se caracteriza porque a la solución de sal metálica se añade 5 hasta 20 % en peso de ácido bórico, referido al metal en la solución de sal metálica.

25 4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a hasta 3^a, que se caracteriza porque como agentes precipitantes gaseosos se utilizan bases de bajo punto de ebullición y/o compuestos de bajo punto de ebullición de elementos del grupo VI del sistema periódico.

30 5^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a hasta 4^a, que se caracteriza porque como bases de bajo punto

-de ebullición se utilizan amoníaco o aminas.

5 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 4ª, que se caracteriza porque como compuesto de bajo punto de ebullición de elementos del grupo VI del sistema periódico se utiliza sulfuro de hidrógeno.

10 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 6ª, que se caracteriza porque se introduce la solución de sal metálica capaz de reaccionar en cuerpos moldeados a base de un polímero hidrófilo y/o humectable con agua.

15 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 7ª, que se caracteriza porque se introduce la solución de sal metálica capaz de reaccionar en cuerpos moldeados a base de celulosa regenerada, poliétercarbonatos, poliuretano, acetato de celulosa o poli(alcohol vínfilico).

20 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 8ª, que se caracteriza porque se introduce la solución de sal metálica en una membrana en forma de láminas de manguera, láminas planas o como hilos huecos.

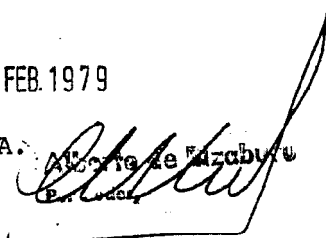

10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª hasta 9ª, que se caracteriza porque se introduce como solución de sal metálica una solución de sal de rutenio.

25 11ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS MOLDEADOS A BASE DE POLIMEROS.

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

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

Madrid, 27. FEB. 1979

P.A. 
P. A. 

30

22029

LMN.-

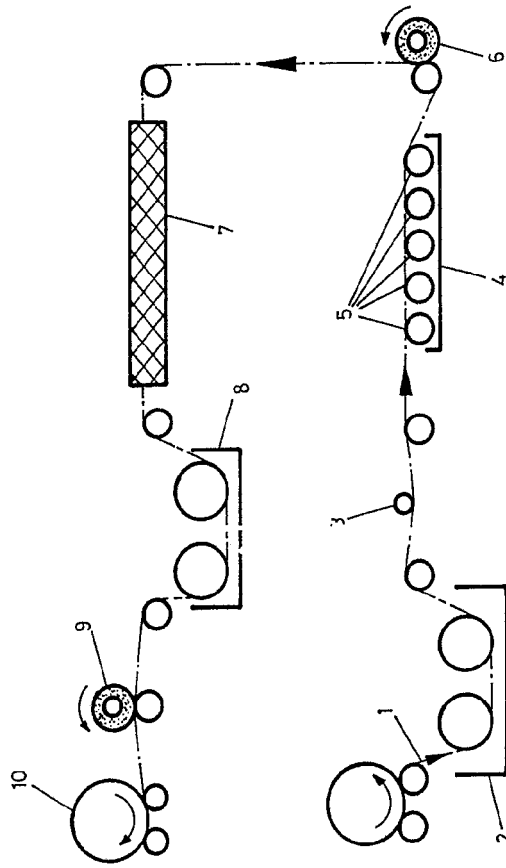


FIG-1

Handwritten signature

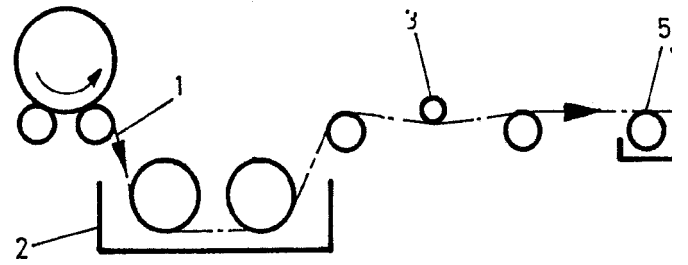
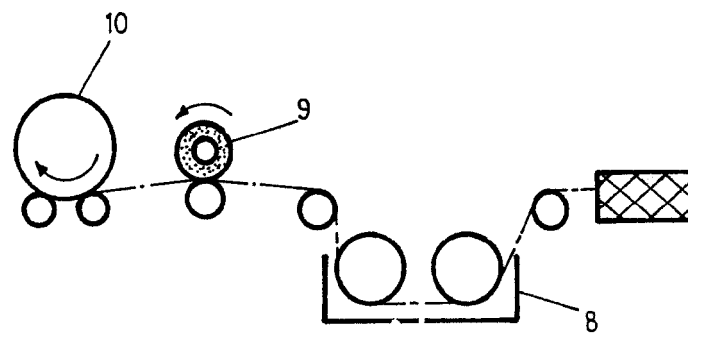
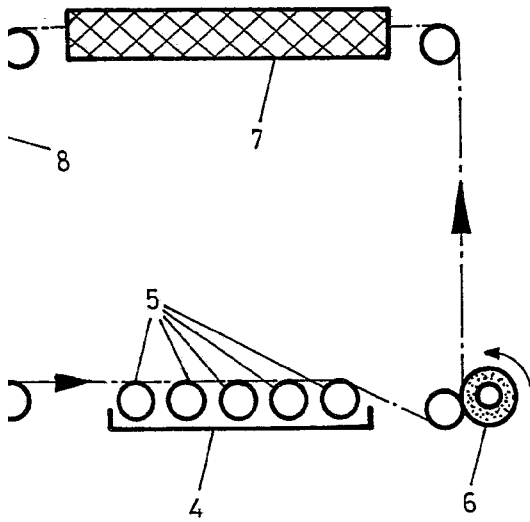


FIG.-1



Alfred

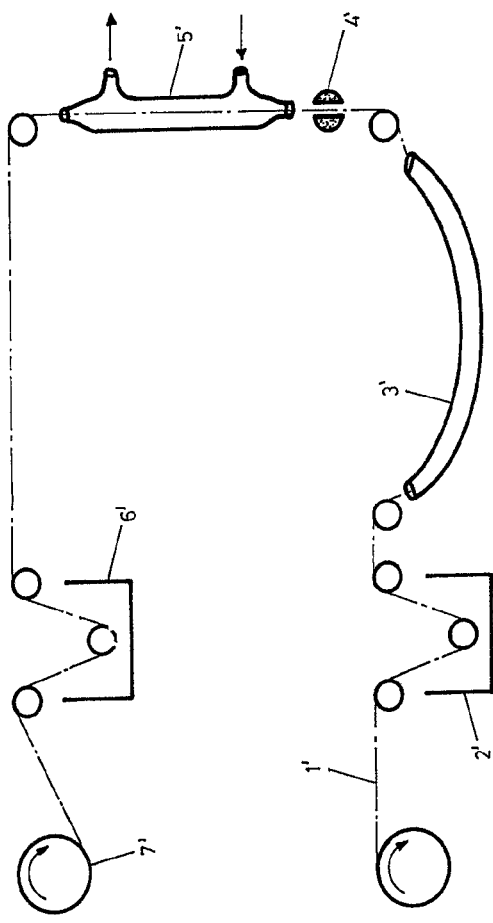


FIG-2

Alberto de Elstibury
Ferreira

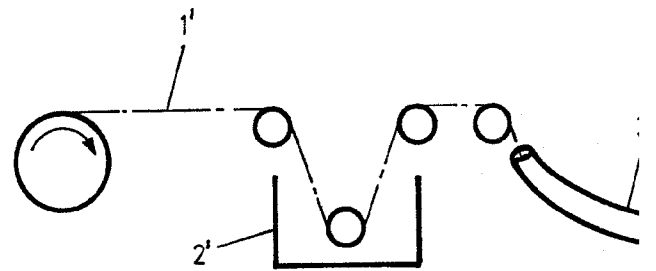
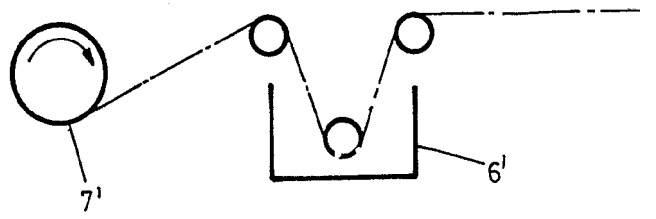


FIG.- 2

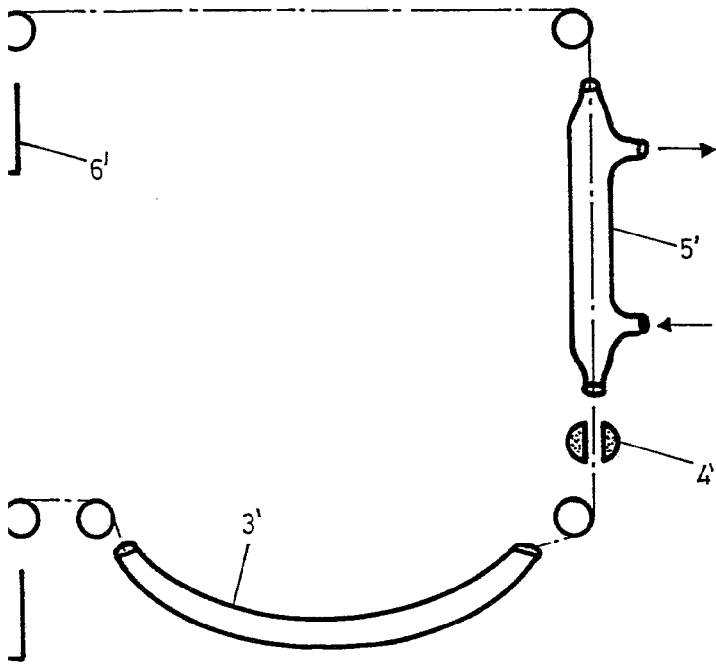


FIG.- 2

Alberto de Elizaburu
Per Fogar