

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 653**

51 Int. Cl.:

C08J 9/28 (2006.01)

B01J 20/26 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2010 PCT/JP2010/070742**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11062277**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2010 E 10831669 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2502959**

54 Título: **Artículo moldeado poroso y procedimiento para fabricar el mismo**

30 Prioridad:

20.11.2009 JP 2009265164

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.05.2020

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku
Tokyo 100-0006, JP**

72 Inventor/es:

OMORI, AKIHIRO

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 758 653 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículo moldeado poroso y procedimiento para fabricar el mismo.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un artículo formado poroso y a un procedimiento para fabricar el mismo.

10 **Antecedentes de la técnica**

Las normas medioambientales para los iones de fósforo, boro, arsénico y flúor, y similares, en agua de boca, agua industrial, aguas residuales industriales, agua de tratamiento de aguas residuales y diversos tipos de aguas ambientales, recientemente se han reforzado debido al problema de la eutrofización causante de contaminación medioambiental, y ha crecido la demanda de tecnologías para eliminarlos.

15 El fósforo es una sustancia causativa de la eutrofia y se ha reforzado su regulación especialmente en zonas de aguas cerradas. Además, debido a que el fósforo asimismo es un elemento del que se teme su agotamiento, existe demanda de tecnologías para recuperarlo a partir de las aguas residuales y reutilizarlo.

20 Aunque el boro es un elemento esencial para el crecimiento de las plantas, en exceso es conocido que afecta negativamente al crecimiento vegetal. Además, respecto al cuerpo humano, se ha señalado que su contenido en agua de boca afecta a la salud, causando especialmente trastornos de la salud tales como un deterioro de la función reproductora.

25 El arsénico se encuentra contenido en las aguas residuales de industrias del refinado de no metales, aguas residuales calientes procedentes de centrales energéticas geotérmicas, aguas subterráneas de zonas específicas, y similares. La toxicidad del arsénico se conoce desde hace mucho y se acumula en el cuerpo vivo; además se afirma que produce intoxicación crónica, reducción del peso corporal, trastornos de la percepción, trastornos hepáticos, deposición dérmica, cáncer de piel y similares.

30 El flúor se encuentra en un alto contenido en aguas residuales procedentes de las industrias del refinado de metales, industrias del vidrio, industrias de materiales electrónicos, y similares. La influencia del flúor sobre el cuerpo humano es preocupante y es conocido que la ingestión excesiva de flúor provoca esmalte vetado, osteoesclerosis y toxicosis crónica por flúor, tal como trastornos del tiroides.

35 El nivel de emisión de estas sustancias peligrosas se ha ido incrementando año tras año, en paralelo al desarrollo de las industrias, y se están demandando tecnologías para eliminar eficientemente estas sustancias peligrosas.

40 Como tecnología para eliminar diversos tipos de sustancias peligrosas, tales como las indicadas anteriormente, por ejemplo es conocida una tecnología que utiliza un adsorbente que porta unos polvos de un material inorgánico adsorbente de iones, tal como una sal de ferrita hidratada de circonio u óxido de cerio hidratado sobre un material polimérico.

45 La referencia nº 1 de la literatura de patentes describe la invención de un artículo formado poroso que contiene una resina polimérica orgánica y un material inorgánico adsorbente de iones, e indica que el artículo formado poroso adsorbe fósforo, boro y similares. Adicionalmente se describe un procedimiento para fabricar el artículo formado poroso.

50 **Listado de referencias**

Literatura de patentes

Referencia nº 1 de la literatura de patentes: documento nº WO 2005/ 056175.

55 El documento nº WO 2009/125598 A1 (US 2011/108478 A1) da a conocer una membrana de filtración hidrófila que comprende una poliéter sulfona hidrófila.

Sumario de la invención

60 Problemas que debe resolver la invención

65 En el artículo formado poroso portador de un material inorgánico adsorbente de iones en la tecnología convencional, a fin de potenciar la propiedad portadora (fuerza adhesiva) de la resina polimérica orgánica y el material inorgánico adsorbente de iones, necesita seleccionarse una combinación de los mismos que presente una afinidad mutua elevada.

Por ejemplo, debido a que el material inorgánico adsorbente de iones, tal como una sal de ferrita hidratada de circonio u óxido de cerio hidratado, es hidrófilo, es conocido que, como resina polimérica orgánica, se selecciona un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) y un poliacrilonitrilo (PAN), que son hidrófilos.

5 En el caso de que el artículo formado poroso portador de un material inorgánico adsorbente de iones en la tecnología convencional, tal como se ha indicado anteriormente, se utilice para aplicaciones de tratamiento de aguas para eliminar iones, tales como fósforo y flúor en aguas residuales, aparece el problema de que, al pasar las aguas residuales, se generan ensuciamientos por los microorganismos, y excepcionalmente, se causa un incremento de presión para hacer pasar las aguas residuales.

10 Para limpiar dichos ensuciamientos, habitualmente se utiliza un agente oxidante, tal como hipoclorito sódico.

15 Sin embargo, las resinas poliméricas orgánicas hidrófilas tales como EVOH y PAN, debido a que presentan una baja resistencia a agentes oxidantes tales como hipoclorito sódico, adolecen del problema de que no puede aplicarse activamente un procedimiento de limpieza que utilice un agente oxidante.

20 Por lo tanto, la presente invención presenta el objetivo de proporcionar un artículo formado poroso que resulte adecuado como adsorbente, que pueda adsorber y eliminar sustancias peligrosas, tales como fósforo, boro, flúor, arsénico y similares contenidas en agua industrial y aguas residuales a alta velocidad, presente una gran capacidad y una gran durabilidad frente a agentes oxidantes, tales como hipoclorito sódico, y pueda utilizarse repetidamente, y un procedimiento de fabricación del mismo.

Medios para resolver los problemas

25 Como resultado de estudios exhaustivos para resolver el problema anteriormente mencionado de la tecnología convencional, en el contexto de la presente invención se ha descubierto que un artículo formado poroso que contiene una resina polimérica orgánica que presenta un grupo hidroxilo y unos polvos de un material inorgánico adsorbente de iones como sustrato de adsorción es un artículo formado poroso adecuado para un adsorbente que puede eliminar sustancias peligrosas a alta velocidad, presenta una elevada capacidad de adsorción y presenta elevada durabilidad frente a compuestos químicos limpiadores, tales como agentes oxidantes, y puede utilizarse repetidamente, y este resultado ha conducido a completar la presente invención.

Es decir, la presente invención es tal como se indica a continuación:

35 [1] Un artículo formado poroso que comprende una resina polimérica orgánica y un material inorgánico adsorbente de iones, en el que la resina polimérica orgánica es una resina de poliéter sulfona y/o una resina de polisulfona, y es una resina polimérica orgánica que presenta un grupo hidroxilo, y

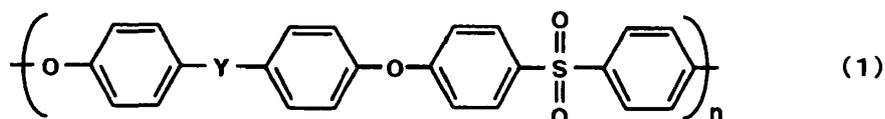
40 en el que el artículo formado poroso presenta una proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X de 1 a 10, determinada mediante análisis de planos de una sección transversal del artículo conformado utilizando un microanalizador de sonda de electrones, en la que la proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X es la proporción entre la intensidad relativa acumulada de rayos X de 95% y la intensidad relativa acumulada de rayos X de 5% en una distribución de concentraciones de un elemento componente que constituye el material inorgánico adsorbente de iones.

45 [2] El artículo formado poroso según [1], anteriormente, en el que la resina polimérica orgánica presenta un grupo hidroxilo en un extremo de la misma.

50 [3] El artículo formado poroso según [1] o [2], anteriormente, en el que la resina polimérica orgánica presenta una composición de grupos hidroxilos terminales de 5% a 100% molar.

[4] El artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [3], anteriormente, en el que la resina polimérica orgánica es una resina polimérica orgánica representada mediante la fórmula general (1) a continuación.

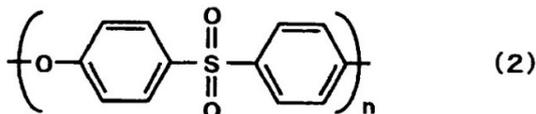
55 [Fórmula 1]



60 En la fórmula general anterior (1), n indica un número entero igual a 1 o más; Y se refiere a uno seleccionado de entre un enlace directo, O, S, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂; y un átomo de hidrógeno del anillo benceno puede sustituirse con un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta 6 a 8 átomos de carbono.

- [5] El artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [4], anteriormente, en el que la resina polimérica orgánica es una resina de poliéter sulfona representada mediante la fórmula general (2) a continuación.

[Fórmula 2]



En la fórmula general anterior (2), n indica un número entero igual a 2 o más; y puede sustituirse un átomo de hidrógeno del anillo de benceno por un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta 6 a 8 átomos de carbono.

- [6] El artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [5] anteriormente, en el que la resina polimérica orgánica forma una estructura porosa que presenta un poro comunicante, y la resina polimérica orgánica porta un material inorgánico adsorbente de iones en una superficie externa y en un interior del mismo.
- [7] El artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [6], anteriormente, en el que el artículo formado poroso presenta una porosidad Pr (%) de 50% a 95%.
- [8] El artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [7], anteriormente, en el que la cantidad de material inorgánico adsorbente de iones transportado es de 65% a 95%.
- [9] El artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [8], anteriormente, en el que el artículo formado poroso es un material esférico que presenta un diámetro medio de partícula de 100 a 2,500 μm .
- [10] El artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [9], anteriormente, en el que el material inorgánico adsorbente de iones comprende por lo menos un óxido metálico representado mediante la fórmula (i) a continuación:



en la que x es 0 a 3, n es 1 a 4, y m es 0 a 6; y M y N son, cada uno, un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Sn, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Si, Cr, Co, Ga, Fe, Mn, Ni, V, Ge, Nb y Ta, y son diferentes entre sí.

- [11] El artículo formado poroso según [10], anteriormente, en el que el óxido metálico es uno o una mezcla de dos o más seleccionados de entre el grupo que consiste en (a) a (c) a continuación:
- (a) hidrato de óxido de titanio, hidrato de óxido de circonio, hidrato de óxido de estaño, hidrato de óxido de cerio, hidrato de óxido de lantano e hidrato de óxido de itrio,
- (b) un óxido de un metal compuesto de un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, cerio, lantano e itrio, con un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, silicio y hierro, y
- (c) una alúmina activada.
- [12] El artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [11], anteriormente, en el que el material inorgánico adsorbente de iones comprende una alúmina activada impregnada con sulfato de aluminio y/o un carbono activado impregnado con sulfato de aluminio.
- [13] Un adsorbente que comprende un artículo formado poroso según cualquiera de [1] a [12], anteriormente.
- [14] Un procedimiento para fabricar un artículo formado poroso según [1], que comprende:

una etapa de molienda y mezcla de molienda y mezcla de un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, el material inorgánico adsorbente de iones y un polímero soluble en agua, de manera que se obtiene una suspensión,

una etapa de disolución de mezcla y disolución de la resina polimérica orgánica en la suspensión, de manera que se obtiene una suspensión para conformación, y

una etapa de coagulación para coagular la suspensión para conformación en un mal disolvente de la

resina polimérica orgánica.

[15] El procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según [14], anteriormente, en el que la etapa de molienda y mezcla se lleva a cabo utilizando un molino agitador.

[16] El procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según [14] o [15], en el que el buen disolvente de la resina polimérica orgánica es uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAC) y N,N-dimetilformamida (DMF).

[17] El procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según cualquiera de [14] a [16], anteriormente, en el que el mal disolvente comprende agua.

[18] El procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según [17], anteriormente, en el que, en la etapa de coagulación, la relación de mezcla de mal disolvente a buen disolvente es de 100% a 40% en masa: 0% a 60% en masa.

[19] El procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según cualquiera de [14] a [18], anteriormente, en el que la etapa de coagulación comprende una etapa de dispersión de la suspensión para conformación contenida en un recipiente a partir de una boquilla proporcionada en la superficie lateral de un recipiente giratorio, formando de esta manera una gota de líquido.

[20] El procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según cualquiera de [14] a [19], anteriormente, en el que, en la etapa de molienda y mezcla, el polímero soluble en agua se añade de manera que el polímero soluble en agua / (polímero soluble en agua + resina polimérica orgánica + buen disolvente de la resina polimérica orgánica) se encuentre en el intervalo de 0.1% a 40% en masa.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, puede proporcionarse un artículo formado poroso adecuado para un adsorbente que puede eliminar sustancias peligrosas a alta velocidad, presenta una elevada capacidad de adsorción, presenta una elevada durabilidad frente a compuestos químicos limpiadores y que además porta firmemente un material inorgánico adsorbente de iones debido a que el material inorgánico adsorbente de iones y la resina polimérica orgánica presentan una afinidad mutua elevada, y que de esta manera apenas se rompe aunque se utilice repetidamente.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 representa una fotografía de microscopía electrónica (magnificación: 150X) de una sección transversal cortada de un artículo conformado del Ejemplo 1.

La figura 2 representa una fotografía de microscopía electrónica (magnificación: 10,000X) de una sección transversal cortada de un artículo conformado del Ejemplo 1.

Modo de poner en práctica la invención

A continuación en la presente memoria, se describe una forma de realización para poner en práctica la presente invención (en adelante, denominada presente forma de realización), aunque la presente invención no se encuentra limitada a la forma de realización siguiente, y puede cambiarse y modificarse de diversas maneras y llevarse a cabo dentro del espíritu de la presente invención.

[Un artículo formado poroso]

Un artículo formado poroso según la presente forma de realización es uno que contiene una resina polimérica orgánica y un material inorgánico adsorbente de iones, en el que la resina polimérica orgánica es una resina de poliéter sulfona y/o una resina de polisulfona, y es una resina polimérica orgánica que presenta un grupo hidroxilo, y en el que el artículo formado poroso presenta una proporción relativa acumulada de intensidades de rayos X de 1 a 10.

(La resina polimérica orgánica)

La resina polimérica orgánica que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización forma una estructura porosa y es una resina de poliéter sulfona y/o una resina de polisulfona, y es una resina polimérica orgánica que presenta un grupo hidroxilo.

Debido a que la resina polimérica orgánica presenta el grupo hidroxilo, mejora la afinidad para el material inorgánico adsorbente de iones, permitiendo de esta manera evitar el desprendimiento del material inorgánico adsorbente de

iones.

En la presente forma de realización, la resina de poliéter sulfona se refiere a una resina de un compuesto polimérico que presenta una estructura repetida que contiene un grupo sulfonilo y un enlace éter.

5 La resina de poliéter sulfona es preferentemente una resina polimérica orgánica representada mediante la fórmula general (1) siguiente. En la fórmula general siguiente (1), n se refiere a un número entero igual a 1 o más, Y se refiere a uno seleccionado de enlace directo, O, S, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂. En la fórmula general (1) siguiente, puede sustituirse un átomo de hidrógeno del anillo de benceno, y puede sustituirse por, por ejemplo, un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta 6 a 8 átomos de carbono.

La resina de poliéter sulfona es más preferentemente una representada mediante la fórmula general (2) siguiente, en la que Y es SO₂.

15 En la fórmula general (2) siguiente, n indica un número entero igual a 2 o más; y puede sustituirse un átomo de hidrógeno del anillo de benceno por, por ejemplo, un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta 6 a 8 átomos de carbono.

20 En la presente forma de realización, la resina de polisulfona se refiere a una resina de un compuesto polimérico que presenta una estructura repetida que contiene un grupo sulfonilo.

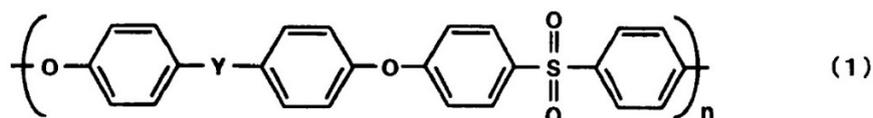
La resina de polisulfona preferentemente presenta un residuo de bisfenol-A o un grupo bifenileno.

25 La resina de polisulfona es más preferentemente una resina polimérica orgánica representada mediante la fórmula general (1) siguiente.

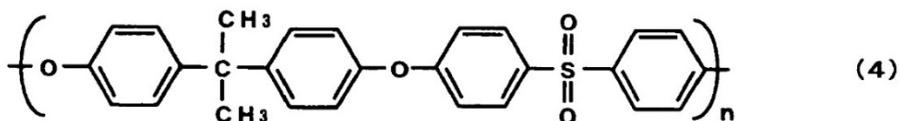
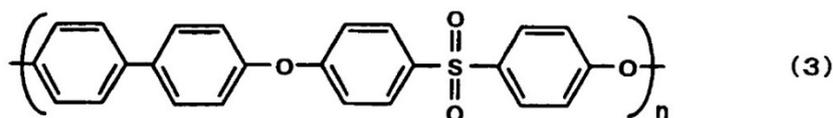
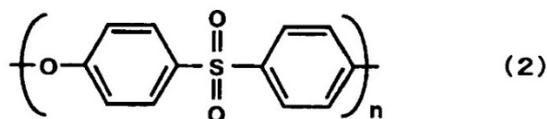
30 La resina de polisulfona es todavía más preferentemente una resina de sulfona de poliario representada mediante la fórmula general (3) siguiente, en la que Y en una resina polimérica orgánica representada mediante la fórmula general (1) siguiente es un enlace directo o una resina de polisulfona representada mediante la fórmula general (4) siguiente, en la que Y en la misma es C(CH₃)₂.

En las fórmulas generales (3) y (4) siguientes, n indica un número entero igual a 1 o más; y puede sustituirse un átomo de hidrógeno del anillo de benceno por, por ejemplo, un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta 6 a 8 átomos de carbono.

35 [Fórmula 3]



[Fórmula 4]



40 La resina polimérica orgánica presenta un peso molecular medio en peso (Mw) de preferentemente 10,000 a 140,000, más preferentemente de 20,000 a 90,000, y todavía más preferentemente de 30,000 a 80,000.

El peso molecular medio en peso puede medirse mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

La resina polimérica orgánica preferentemente presenta un grupo hidroxilo en un extremo de la misma.

Debido a que la resina polimérica orgánica presenta el grupo hidroxilo como grupo terminal, en el artículo formado poroso según la presente forma de realización, puede mostrarse un excelente rendimiento de transporte de un material inorgánico adsorbente de iones. Adicionalmente, debido a que la resina polimérica orgánica que presenta una elevada hidrofobicidad presenta un grupo hidroxilo en un extremo de la misma, apenas se genera ensuciamiento, aunque se utilice el artículo formado poroso según la presente forma de realización para la aplicación de tratamiento de agua.

En la resina polimérica orgánica, la proporción de grupos terminales que son grupos hidroxilo en todos los grupos terminales (en adelante, una composición de grupos hidroxilo terminales) es preferentemente de 5% a 100% molar.

En el caso de que la composición de grupos hidroxilos terminales sea de 5% molar o superior, la afinidad para un material inorgánico adsorbente de iones se incrementa y el rendimiento de transporte se torna excelente, y en el caso de que sea 100% molar o inferior, la resistencia química frente a un agente oxidante y similares se torna excelente. La composición de grupos hidroxilos terminales es más preferentemente de 10% a 100% molar, todavía más preferentemente de 40% a 100% molar y adicionalmente todavía más preferentemente de 60% a 100% molar.

La cuantificación de los grupos hidroxilo terminales de la resina polimérica orgánica puede medirse mediante el procedimiento de resonancia magnética nuclear (RMN).

Es decir, las señales de los protones contiguos (posición orto) al grupo terminal se separan basándose en si el grupo terminal es un grupo hidroxilo (H_{OH}) u otro grupo (H_X) (por ejemplo, un grupo Cl (H_{Cl}) o un grupo t-butilo (H_t)), y el grupo hidroxilo terminal puede determinarse cuantitativamente a partir del valor integrado de la señal. La proporción de superficies de las señales de RMN- 1H refleja sus números molares, tal como es bien conocido, y, de esta manera, la composición de grupos hidroxilos terminales (% molar) puede calcularse mediante la expresión siguiente.

$$\begin{aligned} & [\text{Composición de grupos hidroxilo terminales (\% molar)}] = \\ & \frac{[\text{superficie de pico de } H_{OH}]}{([\text{superficie de pico de } H_{OH}] + [\text{superficie de pico de } H_X])} \times 100 \end{aligned}$$

Específicamente, la composición de grupos hidroxilos terminales puede medirse mediante el procedimiento siguiente. En primer lugar, se muele un artículo formado poroso utilizando un mortero o similar, se disuelve en un disolvente indicado posteriormente a una temperatura de calentamiento inferior al punto de ebullición del disolvente, y se somete a un procedimiento de separación centrífuga para separar una resina polimérica orgánica, y se extrae un líquido sobrenadante como muestra para mediciones.

Los protones pueden observarse a alta resolución utilizando RMN- 1H a 400 MHz en un disolvente de N,N-dimetilformamida deuterada (d-DMF) a una frecuencia de integración de 512.

En el caso en que los grupos hidroxilo terminales y los grupos cloro terminales se encuentren presentes como grupos terminales de una resina polimérica orgánica, dos protones (H_{Cl}) contiguos a un carbono aromático sustituido con cloro pueden observarse en 7,7 ppm, y pueden observarse dos protones (H_{OH}) contiguos a un carbono aromático sustituido con grupos hidroxilo en 6,9 ppm. A continuación, en el caso en que se encuentren presentes grupos hidroxilo terminales y grupos cloro terminales en 1: 1, la composición de grupos hidroxilos terminales puede expresarse hasta ser de 50% molar.

En el caso de que el grupo terminal de la resina polimérica orgánica esté constituida de grupos hidroxilo, grupos cloro y grupos t-butilo, en RMN, además del cloro terminal y el grupo hidroxilo terminal, pueden identificarse dos protones (H_t) contiguos a un carbono aromático sustituido con t-butilo en aproximadamente 1,2 ppm como un pico nuevo. En el caso de que los grupos cloro terminales/grupos hidroxilo terminales/grupos t-butilo terminales=20/10/70 (% molar), la composición de grupos hidroxilos terminales puede expresarse para ser de 10% molar utilizando la proporción protónica.

La estructura de la resina polimérica orgánica que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización puede identificarse mediante la extracción de la resina polimérica orgánica y utilizando un procedimiento de resonancia magnética nuclear (RMN) o similar.

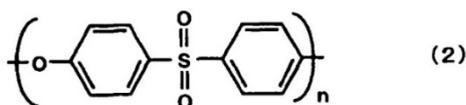
El procedimiento de extracción de la resina polimérica orgánica no se encuentra especialmente limitado, aunque entre los ejemplos del mismo se incluyen un procedimiento en el que se disuelve un artículo formado poroso utilizando un disolvente, tal como N,N-dimetilformamida deuterada (d-DMF), y después se somete a una operación de separación para extraer la resina polimérica orgánica.

La resina polimérica orgánica que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización es preferentemente una resina de poliéter sulfona. La resina polimérica orgánica es una resina de poliéter sulfona que presenta un grupo hidroxilo y de esta manera mejora la afinidad para el material inorgánico adsorbente de iones, permitiendo de esta manera evitar el desprendimiento del material inorgánico adsorbente de iones. Además, la durabilidad de los agentes químicos limpiadores mejora, lo que resulta preferible.

En la presente forma de realización, la resina de poliéter sulfona es preferentemente una resina de poliéter sulfona representada mediante la fórmula general (2) siguiente, desde el punto de vista de la durabilidad de un artículo formado poroso.

En la fórmula general (2) siguiente, n indica un número entero igual a 2 o más; y puede sustituirse un átomo de hidrógeno del anillo de benceno por, por ejemplo, un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta 6 a 8 átomos de carbono.

[Fórmula 5]



Como resina polimérica orgánica que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización, las resinas poliméricas orgánicas de peso molecular diferente y la cantidad del grupo hidroxilo pueden utilizarse como una mezcla de dos o más de las mismas en el intervalo que no reduce el rendimiento de capacidad del material inorgánico adsorbente de iones indicado posteriormente.

(Material inorgánico adsorbente de iones)

El material inorgánico adsorbente de iones que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización se refiere a una sustancia inorgánica que muestra un fenómeno de adsorción de iones o un fenómeno de intercambio de iones.

Los cuerpos inorgánicos adsorbentes de iones originados a partir de las sustancias naturales incluyen diversos tipos de sustancias minerales, tales como zeolita y montmorillonita. Entre los ejemplos específicos de los diversos tipos de sustancia mineral se incluyen minerales de caolín, tales como una sal aluminosilicato y que presenta una red de una sola capa, mica blanca que presenta una estructura de red de doble capa, tierra Kanuma, pirofilita, talco, feldspar con una estructura esquelética tridimensional y zeolita.

Entre los ejemplos de cuerpos inorgánicos adsorbentes de iones de tipo sintético se incluyen óxidos metálicos (óxidos metálicos, óxidos metálicos compuestos, hidróxidos metálicos compuestos, óxidos hidratados de metales y similares), sales de metales polivalentes y óxidos hidratados insolubles.

El material inorgánico adsorbente de iones es preferentemente un óxido metálico representado por la fórmula (i) a continuación. El material inorgánico adsorbente de iones puede contener una pluralidad de tipos de óxido metálico representada por la fórmula (i) a continuación:



En la presente memoria, en la fórmula (i), anteriormente, x es 0 a 3, n es 1 a 4, y m es 0 a 6; y M y N son, cada uno, un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Sn, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Si, Cr, Co, Ga, Fe, Mn, Ni, V, Ge, Nb y Ta, y son diferentes entre sí.

El óxido metálico puede ser un óxido metálico anhidro (anhidrato), representado mediante la fórmula (i), anteriormente, en la que m es 0 o puede ser un óxido hidratado de un metal (un hidrato de óxido metálico) en el que m es un valor numérico excluyendo 0.

Un óxido metálico en el que x en la fórmula (i) anterior es un valor numérico excluyendo 0 es un óxido metálico compuesto en el que cada elemento metálico contenido se distribuye homogéneamente en todo el óxido de manera regular, y que está representado por una fórmula química que presenta una proporción composicional fija de cada elemento metal contenido en el óxido metálico.

Específicamente, el óxido metálico compuesto forma una estructura de perovskita, una estructura de espinela o similar, e incluye ferrita de níquel ($NiFe_2O_4$) y una sal de ferrita hidratada de circonio ($Zr \cdot Fe_2O_4 \cdot mH_2O$, m es 0.5 a 6).

Como material inorgánico adsorbente de iones, preferentemente se selecciona uno o más óxidos metálicos del grupo que consiste en:

- 5 (a) hidrato de óxido de titanio, hidrato de óxido de circonio, hidrato de óxido de estaño, hidrato de óxido de cerio, hidrato de óxido de lantano e hidrato de óxido de itrio,
- 10 (b) un óxido metálico compuesto de un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, cerio, lantano e itrio, con un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, silicio y hierro, y
- (c) una alúmina activada, desde el punto de vista de la excelencia en el rendimiento de la adsorción de fósforo, boro, flúor y arsénico.

15 Como material seleccionado de estos grupos, pueden combinarse materiales que se seleccionan de uno de estos grupos, o pueden combinarse convenientemente, seleccionados de cada grupo de entre los grupos (a), (b) y (c).

20 El material inorgánico adsorbente de iones preferentemente contiene una alúmina activada impregnada con sulfato de aluminio y/o un carbono activado impregnado con sulfato de aluminio. Estos presentan las ventajas de que son económicos y presentan una elevada adsorbabilidad.

Un óxido metálico representado mediante la fórmula (i) anterior, en la que un elemento metálico diferente de M y N anteriormente mencionados se disuelve adicionalmente como una solución de sólida, resulta más preferente desde el punto de vista de la adsorbabilidad de los iones inorgánicos y el coste de producción.

25 Un ejemplo del mismo incluye un óxido metálico en el que se disuelve hierro en forma de una solución de sólido en un hidrato de óxido de circonio representado mediante la fórmula $ZrO_2 \cdot mH_2O$ según la fórmula (i), anteriormente.

Entre los ejemplos de la sal del metal polivalente se incluyen compuestos de tipo hidrotalcita representados mediante la fórmula (ii) a continuación:



en la fórmula (ii), anteriormente, M^{2+} indica por lo menos un ion metálico divalente seleccionado de entre el grupo que consiste en Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} y Cu^{2+} .

35 M^{3+} indica por lo menos un ion metálico trivalente seleccionado de entre el grupo que consiste en Al^{3+} y Fe^{3+} ; y A^{n-} se refiere a un anión n-valente.

40 Además, $0.1 \leq p \leq 0.5$, $0.1 \leq q \leq 0.5$, y r es 1 o 2.

Los compuestos de tipo hidrotalcita representados mediante la fórmula (ii), anteriormente, resultan preferentes debido a que las materias primas son económicas y la adsorbabilidad es elevada como material inorgánico adsorbente de iones.

45 El óxido hidratado insoluble incluye sales de heteropoliácido insolubles y sales hexacianoferrato insolubles.

La estructura de un material inorgánico adsorbente de iones que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización no se encuentra especialmente limitada, aunque preferentemente es una estructura mixta en la que la circunferencia del óxido metálico específico se encuentra cubierta por otro óxido metálico. Mediante la generación de dicha estructura mixta, las propiedades que posee cada óxido metálico pueden utilizarse eficazmente y puede obtenerse un material inorgánico adsorbente de iones que muestra un mejor rendimiento del coste.

55 Un ejemplo de dicha estructura incluye una estructura en la que la circunferencia de óxido ferrosférico está cubierta por un hidrato de óxido de circonio. Tal como se ha indicado anteriormente, los óxidos metálicos incluyen aquellos en los que otro elemento está disuelto en forma de una solución de sólido. Por lo tanto, asimismo resulta preferente una estructura en la que la circunferencia de óxido ferrosférico en la que se disuelve circonio en forma de una solución de sólido se cubre con un hidrato de óxido de circonio en el que se disuelve hierro en forma de una solución de sólido.

60 En la presente memoria, un hidrato de óxido de circonio presenta un elevado rendimiento de adsorción para iones tales como fósforo, boro, flúor y arsénico, y un elevado rendimiento de durabilidad para el uso repetido, y es caro; sin embargo, en contraste, el óxido ferrosférico presenta un rendimiento de adsorción más bajo para iones tales como fósforo, boro, flúor y arsénico, y un rendimiento de durabilidad más bajo para el uso repetido que el hidrato de óxido de circonio, y resulta muy económico.

65

Por lo tanto, en el caso de que se genere una estructura en la que la circunferencia de óxido ferrosférico esté cubierta con un hidrato de óxido de circonio, ya que la vecindad de la superficie del material inorgánico adsorbente de iones responsable de la adsorción de iones está realizada en el hidrato de óxido de circonio, que presenta un elevado rendimiento de adsorción y un elevado rendimiento de durabilidad, y en contraste, debido a que el interior no responsable de la adsorción está constituido de óxido ferrosférico, que es económico, la estructura puede utilizarse como adsorbente que presenta un elevado rendimiento de adsorción y un elevado rendimiento de durabilidad, y es de bajo coste, es decir, es muy excelente en el rendimiento del coste, lo que resulta preferente.

A partir de lo anteriormente indicado, para la adsorción y eliminación de iones de fósforo, boro, flúor y arsénico peligrosos para el medio ambiente y la salud, resulta preferente desde el punto de vista de la obtención de un adsorbente de rendimiento del coste excelente, que el material inorgánico adsorbente de iones esté constituido de una estructura en la que la circunferencia del óxido metálico en la que por lo menos uno de M y N en la fórmula (i), anteriormente, es un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, silicio y hierro, se recubra con un óxido metálico en el que por lo menos uno de M y N en la fórmula (i), anteriormente, sea un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, cerio, lantano e itrio.

En este caso, con respecto a la proporción de contenidos de un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, silicio y hierro en un material inorgánico adsorbente de iones, sea T el número molar total del elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, silicio y hierro y un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, cerio, lantano e itrio, y sea F el número molar del elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, silicio y hierro; la proporción F/T (proporción molar) preferentemente está comprendida en el intervalo de 0.01 a 0.95, más preferentemente de 0.1 a 0.90, todavía más preferentemente de 0.2 a 0.85, y adicionalmente todavía más preferentemente de 0.3 a 0.80.

En el caso de que F/T (proporción molar) se vuelva excesivamente elevada, el rendimiento de adsorción y el rendimiento de durabilidad es probable que se vuelvan bajos, y en caso de ser pequeños, el efecto sobre la reducción del coste se vuelve bajo.

Dependiendo de los metales, existen algunos metales que generan óxidos en una pluralidad de formas con número de oxidación del elemento metálico, aunque si se encuentran presentes establemente en el material inorgánico adsorbente de iones, las formas no se encuentran especialmente limitadas.

Por ejemplo, en el caso de los óxidos de hierro, resulta preferente un hidrato de óxido férrico (fórmula general: $\text{FeO}_{1.5} \cdot \text{mH}_2\text{O}$) o un hidrato de óxido ferrosférico (fórmula general: $\text{FeO}_{1.33} \cdot \text{mH}_2\text{O}$) por un problema de estabilidad de la oxidación en el aire.

Un material inorgánico adsorbente de iones que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización puede contener elementos de impureza mezclados debido a su procedimiento de fabricación y similares del orden de no inhibir la función del artículo formado poroso según la presente forma de realización. Entre los elementos de impureza que pueden mezclarse se incluyen nitrógeno (forma ácido nítrico, forma ácido nitroso, forma amonio), sodio, magnesio, azufre, cloro, potasio, calcio, cobre, cinc, bromo, bario y hafnio.

Resulta preferido que el material inorgánico adsorbente de iones que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización presente una superficie específica en un intervalo fijo, debido a que la superficie específica afecta al rendimiento de adsorción y al rendimiento de durabilidad.

Específicamente, la superficie específica BET determinada mediante el procedimiento de adsorción del nitrógeno es preferentemente de 20 a 1.000 m^2/g , más preferentemente de 30 a 800 m^2/g , todavía más preferentemente de 50 a 600 m^2/g , y adicionalmente todavía más preferentemente de 60 a 500 m^2/g . En el caso de que la superficie específica BET sea excesivamente pequeña, se reduce el rendimiento de adsorción, y en caso de que sea excesivamente grande, la solubilidad en ácido y álcali se vuelve grande, dando como resultado una reducción del rendimiento de durabilidad en el uso repetido.

Se describe un procedimiento para fabricar un material inorgánico adsorbente de iones considerando como ejemplo un óxido metálico representado mediante la fórmula (i), anteriormente. El procedimiento para fabricar el óxido metálico no se encuentra especialmente limitado, aunque, por ejemplo, implica filtrar y limpiar un precipitado obtenido mediante la adición de una solución de álcali a una solución acuosa salina, tal como un hidrócloruro de metal, una sal sulfato o una sal nitrato, y después secar el precipitado limpio, obteniendo el óxido metálico. El secado se lleva a cabo mediante secado al aire, o mediante secado a aproximadamente 150°C o menos, preferentemente a aproximadamente 90°C o menos, durante aproximadamente 1 a 20 horas.

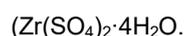
A continuación, se describe un procedimiento para fabricar una estructura mixta en la que la circunferencia de un óxido metálico específico se recubre con otro óxido metálico, considerando como ejemplo el caso de la fabricación de un material inorgánico adsorbente de iones que presenta una estructura en la que la circunferencia de óxido ferrosférico se recubre con óxido de circonio. El procedimiento de fabricación del presente ejemplo corresponde

asimismo a un procedimiento de fabricación de un material inorgánico adsorbente de iones que presenta una estructura en la que la circunferencia de un óxido metálico en el que por lo menos uno de M y N en la fórmula (i), anteriormente, es un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, silicio y hierro, se recubre con un óxido metálico en el que por lo menos uno de M y N en la fórmula (i), anteriormente, es un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, cerio, lantano e itrio.

En primer lugar, se fabrica una solución acuosa salina que se prepara mediante la mezcla de una sal de circonio, tal como un cloruro, una sal nitrato o una sal sulfato del mismo, y una sal de hierro, tal como un cloruro, una sal nitrato o una sal sulfato del mismo, de manera que la F/T (proporción molar) anteriormente mencionada adquiere un valor predeterminado. Después, se añade a lo anterior una solución de álcali y se ajusta el pH a un valor entre 8 y 9.5, preferentemente entre 8.5 y 9, para producir un precipitado. Después, la temperatura de la solución acuosa se lleva a 50°C y se introduce aire mediante soplado, manteniendo simultáneamente el pH en un valor entre 8 y 9.5, preferentemente entre 8.5 y 9, para llevar a cabo un tratamiento de oxidación hasta que ya no puedan detectarse los iones ferrosos en la fase líquida. A continuación, se separa mediante filtración el precipitado producido, y se lava con agua y después se seca, obteniendo el material inorgánico adsorbente de iones. El secado se lleva a cabo mediante secado al aire, o mediante secado a aproximadamente 150°C o menos, preferentemente a aproximadamente 90°C o menos, durante aproximadamente 1 a 20 horas. El contenido de agua después del secado se encuentra preferentemente en un intervalo de aproximadamente 6% a 30% en masa.

La sal de circonio utilizada en el procedimiento de fabricación anteriormente mencionado incluye oxiclорuro de circonio ($ZrOCl_2$), tetracloruro de circonio ($ZrCl_4$), nitrato de circonio ($Zr(NO_3)_4$) y sulfato de circonio ($Zr(SO_4)_2$).

Estas pueden ser, por ejemplo, una sal hidratada, tal como



Estas sales de metal habitualmente se utilizan en una forma de solución de aproximadamente 0,05 a 2,0 moles en un litro.

La sal de hierro utilizada en el procedimiento de fabricación anteriormente mencionado incluye sales ferrosas, tales como sulfato ferroso ($FeSO_4$), nitrato ferroso ($Fe(NO_3)_2$) y cloruro ferroso ($FeCl_2$). Estas pueden ser sales hidratadas, tales como $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Estas sales ferrosas habitualmente se añaden en forma de una sustancia sólida, aunque pueden añadirse en forma de una solución.

Entre los ejemplos del álcali se incluyen hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico, amoníaco y carbonato sódico.

La sal de circonio y la sal de hierro se utilizan preferentemente en forma de una solución acuosa de aproximadamente 5% a 20% en masa.

En el caso de que se introduzca un gas oxidante en la etapa de tratamiento de oxidación, el tiempo, aunque dependiente del tipo de gas oxidante, es de aproximadamente 1 a 10 horas. En el caso de que se utilice un agente oxidante en lugar del tratamiento de soplado de aire en la etapa de tratamiento de oxidación, son ejemplos de agente oxidante para la utilización, el peróxido de hidrógeno, el hipoclorito sódico y el hipoclorito potásico.

(Estructura del artículo formado poroso)

<Estructura porosa>

Resulta preferido que el artículo formado poroso según la presente forma de realización forme una estructura porosa en la que la resina polimérica orgánica presenta un poro comunicante y que el artículo formado poroso presente una estructura que porta un material inorgánico adsorbente de iones sobre la superficie externa y en el interior de la resina polimérica orgánica que constituye la estructura porosa.

En la presente memoria, la estructura porosa que presenta el poro comunicante se refiere a un cuerpo estructural fibroso en el que se forma una estructura de red continua tridimensional sobre la superficie externa y en el interior del artículo formado poroso. La estructura porosa puede contener una resina polimérica orgánica diferente de una resina de poliéter sulfona y una resina de polisulfona. La otra resina incluye fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliacrilonitrilo (PAN) y un copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH).

El grosor de las partes fibrosas en la estructura porosa es preferentemente de 0.01 μm a 50 μm .

<Estado de dispersión del material inorgánico adsorbente de iones>

El estado de dispersión en un artículo formado poroso del material inorgánico adsorbente de iones portador del artículo formado poroso según la presente forma de realización puede determinarse cuantitativamente mediante

la medición con un microanalizador de sonda electrónica (EPMA). Es decir, el análisis de planos se lleva a cabo utilizando un microanalizador de sonda electrónica (EPMA) y los datos del análisis de planos adquiridos en el análisis (distribución de frecuencias de la intensidad de los rayos X (número de pulsos)) se procesan estadísticamente.

5 Específicamente, el estado de dispersión puede medirse determinando la proporción (proporción relativa acumulada de intensidades de rayos X) de intensidad relativa acumulada de 95% de rayos X a la intensidad relativa acumulada de 5% de rayos X en una distribución de concentraciones de un elemento de un material inorgánico adsorbente de iones determinada a partir del análisis de EPMA.

10 La intensidad relativa acumulada de 5% de intensidad de rayos X es el valor de intensidad de rayos X en el que el total acumulado de frecuencias de intensidades de rayos X alcanza el 5% al integrar las frecuencias de las intensidades de rayos X del lado de intensidades de rayos X bajas (concentración baja) en la distribución de frecuencias de intensidades de rayos X de un elemento componente que constituye un material inorgánico adsorbente de iones según se determina sometiendo una sección transversal cortada de un artículo conformado a análisis de planos mediante un microanalizador de sonda electrónica (EPMA).

15 De manera similar, la intensidad relativa acumulada de 95% de intensidad de rayos X es el valor de intensidad de rayos X en el que el total acumulado de frecuencias de intensidades de rayos X alcanza el 95% al integrar las frecuencias de las intensidades de rayos X del lado de intensidades de rayos X bajas (concentración baja) en la distribución de frecuencias de intensidades de rayos X de un elemento componente que constituye un material inorgánico adsorbente de iones según se determina sometiendo una sección transversal cortada de un artículo conformado a análisis de planos mediante un microanalizador de sonda electrónica (EPMA).

20 La proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X se determina mediante la expresión siguiente utilizando la intensidad relativa acumulada de 95% de rayos X y la intensidad relativa acumulada de 5% de rayos X determinadas de esta manera.

25 Proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X = intensidad relativa acumulada de 95% de rayos X / intensidad relativa acumulada de 5% de rayos X.

30 Con respecto al estado de dispersión de un material inorgánico adsorbente de iones que porta el artículo formado poroso según la presente forma de realización, la proporción (proporción relativa acumulada de intensidades de rayos X) entre la intensidad relativa acumulada de 95% de rayos X y la intensidad relativa acumulada de 5% de rayos X es de 1 a 10.

35 En el caso de que la proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X sea de 1 a 10, el material inorgánico adsorbente de iones del artículo formado poroso muestra un buen estado de dispersión y la agregación secundaria del material inorgánico adsorbente de iones es pequeña. Por lo tanto, la eficiencia de contacto del material inorgánico adsorbente de iones con los iones que deben adsorberse es elevada y puede conservarse bien el rendimiento de adsorción. Además, debido a que la agregación secundaria del material inorgánico adsorbente de iones es pequeña, el artículo formado poroso prácticamente no resulta roto por la agregación secundaria ya que el punto de partida, y de esta manera la durabilidad, es elevada.

40 La proporción relativa acumulada de intensidades de rayos X es preferentemente de 1 a 7, y más preferentemente de 1 a 5.

<Porosidad del artículo formado poroso>

45 La porosidad Pr (%) del artículo formado poroso según la presente forma de realización es preferentemente de 50% a 95% y más preferentemente de 60% a 90%.

50 En la presente memoria, la porosidad Pr (%) se representa mediante la expresión siguiente, en la que W1 (g) es la masa del artículo formado poroso en estado hidratado; W0 (g) es la masa del mismo después del secado y p es la gravedad específica del mismo.

$$Pr = (W1 - W0) / (W1 - W0 + W0/p) \times 100$$

55 En el caso de que la porosidad sea de 50% o superior, la frecuencia de contacto de las sustancias que deben adsorberse, tales como fósforo y boro, en el material inorgánico adsorbente de iones como sustrato de adsorción resulta suficiente, y en el caso de que sea de 95% o inferior, la resistencia del artículo formado poroso resulta suficiente para la utilización en la práctica.

60 La masa (W1) en un estado hidratado se determina mediante la medición de la masa de artículo formado poroso, estando el artículo formado poroso suficientemente humectado con agua, después de extenderlo sobre un papel de filtro y eliminar el exceso de humedad.

La masa (W_0) tras el secado se determina mediante la medición de la masa de artículo formado poroso después de secar al vacío el artículo formado poroso a temperatura ambiente.

5 La gravedad específica (ρ) del artículo formado poroso puede medirse simplemente utilizando un picnómetro.

<Cantidad de material inorgánico adsorbente de iones que porta el artículo formado poroso>

10 La cantidad de material inorgánico adsorbente de iones que porta el artículo formado poroso según la presente forma de realización es preferentemente de 65% a 95%, más preferentemente de 70% a 90% y todavía más preferentemente de 75% a 90%.

15 La cantidad de material inorgánico adsorbente de iones portador del artículo formado poroso es un valor representado mediante la expresión siguiente, en la que W_d (g) es la masa de artículo formado poroso en estado seco y W_a (g) es la masa del contenido de cenizas.

$$\text{Cantidad portada} = W_a/W_d \times 100$$

20 En la presente memoria, se determina el contenido de cenizas como el contenido residual de artículo formado poroso según la presente forma de realización al combustionar el artículo formado poroso a 800°C durante 2 horas.

25 Con el fin de obtener un artículo formado poroso que presenta un elevado rendimiento de adsorción, resulta preferido que porte una cantidad elevada de material inorgánico adsorbente de iones. Sin embargo, en el caso de que la cantidad de material inorgánico adsorbente de iones que porta sea excesivamente grande, la resistencia del artículo formado poroso podría resultar insuficiente. El artículo formado poroso según la presente forma de realización puede obtenerse, tal como se indica a continuación, mediante amasado del material inorgánico adsorbente de iones y una resina polimérica orgánica, y conformado de la mezcla amasada. Este procedimiento puede proporcionar un artículo formado poroso portador de una gran cantidad y presenta una resistencia elevada.

30 <Superficie específica respecto al volumen del artículo formado poroso>

La superficie específica respecto al volumen del artículo formado poroso según la presente forma de realización puede definirse mediante la expresión siguiente.

35
$$\text{Superficie específica basada en volumen (m}^2/\text{cm}^3) = S_{\text{BET}} \times \text{gravedad específica aparente (g/cm}^3)$$

En la presente memoria, S_{BET} es la superficie por unidad de masa (m^2/g) de artículo conformado, y puede medirse mediante un procedimiento BET utilizando gas nitrógeno como gas de adsorción tras secar al vacío a temperatura ambiente el artículo formado poroso.

40 A continuación en la presente memoria, se describe un procedimiento para medir la gravedad específica aparente. En primer lugar, se lleva a un estado humectado un artículo formado poroso en forma particulada, cilíndrica, cilíndrica hueca o similar, y se mide el volumen aparente utilizando una probeta graduada. Después, el artículo formado poroso se seca al vacío a temperatura ambiente y se determina la masa después del secado al vacío. Por otra parte, se mide la superficie en sección transversal y la longitud de un artículo formado poroso en forma de fibra, fibra hueca, lámina o similar en estado humectado y se calcula el volumen a partir del producto de ambos. Después, el artículo formado poroso se seca al vacío a temperatura ambiente y se determina la masa del mismo después del secado al vacío.

50 A continuación, la gravedad específica aparente en el caso de un artículo formado poroso corto en forma particulada, cilíndrica, cilíndrica hueca o similar, es el valor calculado a partir de la masa después del secado al vacío / el volumen aparente. Por otra parte, en el caso de un artículo formado poroso largo en forma particulada, cilíndrica, cilíndrica hueca o similar, la gravedad específica aparente es el valor calculado a partir de la masa después del secado al vacío / el volumen aparente.

55 El intervalo preferido de superficie específica respecto al volumen del artículo formado poroso según la presente forma de realización es de $5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ a $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. En el caso de que la superficie respecto al volumen sea de $5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ o superior, la cantidad que porta y el rendimiento de adsorción del sustrato de adsorción se vuelven suficientes para la utilización en la práctica. En el caso de que la superficie respecto al volumen sea de $500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ o inferior, la resistencia del artículo formado poroso deviene suficiente para la utilización en la práctica.

65 Generalmente, el rendimiento de adsorción de un material inorgánico adsorbente de iones que es un sustrato de adsorción es proporcional a la superficie respecto al volumen en muchos casos. Por lo tanto, a mayor superficie respecto al volumen (superficie por unidad de volumen), mayor rendimiento de adsorción por unidad de volumen y más fácilmente se consigue un tratamiento de alta velocidad y de alta capacidad al empaquetar el material inorgánico adsorbente de iones en una columna o tanque.

<Forma del artículo formado poroso>

5 La forma del artículo formado poroso según la presente forma de realización puede convertirse en una forma particulada, cilíndrica, cilíndrica hueca, de fibra, fibra hueca, lámina o similar, mediante una etapa de conformado en un procedimiento de fabricación del artículo formado poroso tal como se indica a continuación.

10 Particularmente en el caso de la utilización del artículo formado poroso como adsorbente en el campo del tratamiento de aguas, el artículo formado poroso preferentemente presenta una forma particulada desde el punto de vista de la pérdida de presión y la eficacia de la superficie de contacto al empaquetar el artículo formado poroso en una columna o similar y pasar agua por la misma y desde el punto de vista de la fácil manipulabilidad, y especialmente resulta preferida una partícula esférica (no sólo una esfera verdadera sino asimismo una esfera elipsoide).

15 En el caso de que el artículo formado poroso según la presente forma de realización se convierta en un cuerpo esférico, la longitud máxima de la partícula esférica se define como el diámetro de la partícula y la media de los diámetros se define como el diámetro medio de partícula.

20 El diámetro medio de partícula puede determinarse mediante la observación de la superficie del artículo conformado con un microscopio electrónico o un estereomicroscopio y de hecho midiendo la imagen de la superficie del artículo conformado. Por ejemplo, en el caso de que la partícula del artículo formado poroso sea una esfera verdadera, su diámetro es el diámetro de partícula, y en el caso de que no sea una esfera verdadera, su longitud máxima es el diámetro de la partícula.

25 La expresión "forma esférica" resulta suficiente si la forma se considera como una forma sustancialmente prácticamente esférica, y no requiere una forma esférica completamente verdadera.

30 Un intervalo preferido del diámetro medio de partícula es de 100 a 2,500 μm , y más preferentemente de 200 a 2,000 μm . En el caso de que el diámetro medio de partícula sea de 100 μm o más, la pérdida de presión se suprime al empaquetar el artículo formado poroso en una columna o en un tanque, y si el diámetro medio de partícula es de 2,500 μm o menos, la superficie al empaquetarlas en una columna o tanque se vuelve grande y se eleva la eficiencia del tratamiento.

35 Para el caso de que el artículo formado poroso sea de forma particulada diferente de un cuerpo esférico, el diámetro medio de partícula asimismo puede determinarse mediante un procedimiento similar al del cuerpo esférico, y puede determinarse de manera similar un intervalo numérico preferente del diámetro medio de partícula.

[Un procedimiento para fabricar el artículo formado poroso]

40 Un procedimiento para fabricar un artículo formado poroso según la presente forma de realización comprende:

una etapa de molienda y mezcla de molienda y mezcla de un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, el material inorgánico adsorbente de iones y un polímero soluble en agua, de manera que se obtiene una suspensión,

45 una etapa de disolución de mezcla y disolución de la resina polimérica orgánica en la suspensión, de manera que se obtiene una suspensión para conformación, y

50 una etapa de coagulación para formar la suspensión para formar y coagular la suspensión para la formación en un mal disolvente.

(Un procedimiento de fabricación de una resina polimérica orgánica)

55 En primer lugar, se describe un procedimiento para fabricar una resina polimérica orgánica que constituye un artículo formado poroso.

La resina polimérica orgánica es una resina de poliéter sulfona y/o una resina de polisulfona, y es una resina polimérica orgánica que presenta un grupo hidroxilo, tal como se ha mencionado anteriormente.

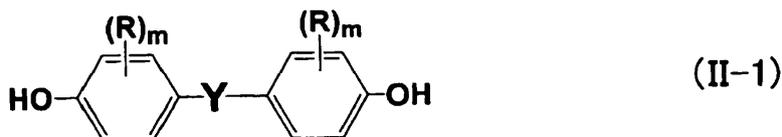
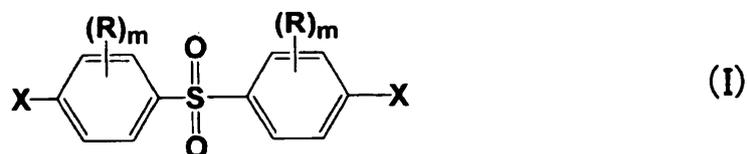
60 La resina polimérica orgánica según la presente forma de realización puede fabricarse habitualmente mediante un procedimiento comúnmente bien conocido.

65 Por ejemplo, la resina polimérica orgánica puede fabricarse mediante policondensación de un compuesto de metal alcalino, un compuesto dihalogenodifenilo representado mediante la fórmula general (I) con compuestos de fenol divalente representados mediante las fórmulas generales (II-1) y/o (II-2) en un disolvente orgánico. Alternativamente, la resina polimérica orgánica asimismo puede fabricarse haciendo reaccionar previamente

compuestos de fenol divalente representados mediante las fórmulas generales (II-1) y/o (II-2) con un compuesto de metal alcalino y policondensado el producto de reacción con un compuesto dihalogenodifenilo representado mediante la fórmula general (I).

5

[Fórmula 6]



10 En las fórmulas (I), (II-1) y (II-2) anteriores, X se refiere a Cl o F; R son, cada uno, un sustituyente de hidrógeno de un anillo de benceno; pueden ser idénticos o diferentes entre sí, y cada uno se refiere a un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a 8 átomos de carbono; m se refiere a un número entero entre 0 y 3; e Y representa uno seleccionado de entre el grupo que consiste en un enlace directo, O, S, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂.

15 Entre los ejemplos del compuesto representado mediante la fórmula (I), anteriormente, se incluyen sulfona de 4,4'-diclorofenilo.

20 Una resina de poliéter sulfona representada mediante la fórmula (2), anteriormente, puede fabricarse mediante la utilización de un compuesto en el que Y es SO₂ (por ejemplo, sulfona de 4,4'-dihidroxidifenilo (bisfenol-S)) como compuesto representado mediante la fórmula (II-1), anteriormente.

25 Una resina de sulfona de poliarilo representada mediante la fórmula (3), anteriormente, puede fabricarse mediante la utilización de un compuesto en el que Y es un enlace directo (por ejemplo, 4,4'-bifenil) como compuesto representado mediante la fórmula (II-1), anteriormente.

Una resina de polisulfona representada mediante la fórmula (4), anteriormente, puede fabricarse mediante la utilización de un compuesto en el que Y es C(CH₃)₂ (por ejemplo, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A)) como compuesto representado mediante la fórmula (II-1), anteriormente.

30 El compuesto dihalogenodifenilo habitualmente se utiliza equimolarmente al compuesto de fenol divalente. Con el fin de realizar un ajuste fino del peso molecular y la composición del grupo terminal de una resina polimérica orgánica, puede utilizarse el compuesto de fenol divalente en una cantidad ligeramente en exceso o ligeramente insuficiente respecto a una cantidad equimolar.

35 Además, con el fin de ajustar el peso molecular y la composición del grupo terminal, puede añadirse una pequeña cantidad de un compuesto monohalogenodifenilo o compuesto de fenol monovalente a una solución de polimerización.

40 Entre los ejemplos de un compuesto de metal alcalino utilizado para la reacción de policondensación se incluyen carbonatos de metal alcalino, hidróxidos de metal alcalino, hidruros de metal alcalino y alcóxidos de metal alcalino. Principalmente resultan preferentes los carbonatos de metal alcalino, tales como el carbonato potásico y el carbonato sódico, y particularmente las sales de metal alcalino anhidras, tales como anhídrido de carbonato potásico y anhídrido de carbonato sódico.

45 Entre los ejemplos de disolvente orgánico utilizado para la reacción de policondensación se incluyen los siguientes. La solución orgánica puede prepararse como una mezcla de dos o más de los mismos.

50 Entre los ejemplos de los mismos se incluyen disolventes basados en sulfóxido, tales como dimetilsulfóxido y sulfóxido de hexametileno; disolventes basados en amida, tales como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida; disolventes basados en piperidona, tales como N-metil-2-pirrolidona y N-metil-2-piperidona;

disolventes basados en 2-imidazolinona, tales como 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; compuestos difenilo, tales como éter difenílico y difenilsulfona; disolventes basados en halógenos, tales como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano, tetracloroetano y tricloroetileno; disolventes basados en lactona, tales como γ -butirolactona, y disolventes basados en sulfolano, tales como sulfolano.

5 Una cantidad muy pequeña de humedad en la polimerización, humedad que entre desde el exterior durante la reacción y el agua generada durante la polimerización inhiben el avance de la polimerización. Por lo tanto, con el fin de separar el agua en estos sistemas de reacción, preferentemente se utiliza un disolvente azeotrópico con agua. En la presente forma de realización, el disolvente azeotrópico con agua es un disolvente que se disuelve
10 compatiblemente en un disolvente polar aprótico y forma una mezcla azeotrópica con agua a 0.101 MPa. El disolvente azeotrópico con agua puede utilizarse en dos o más tipos del mismo.

Los ejemplos específicos del disolvente azeotrópico con agua no se encuentran especialmente limitados, pero incluyen los siguientes.

15 Entre los ejemplos se incluyen disolventes hidrocarburo, tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, dodecano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno y etilbenceno; disolventes basados en éter, tales como éter diisopropílico, éter etilbutilico y dioxano; disolventes basados en cetona, tales como acetilacetona y metil-etil-cetona; disolventes basados en alcohol, tales como etanol, isopropanol, n-propanol, alcohol isobutilico, hexanol y alcohol bencilico; soluciones basados en éster, tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de butilo, butirato de butilo y benzoato de metilo; disolventes de ácido carboxílico, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido valérico y ácido benzoico; disolventes basados en halógenos, tales como cloroformo, bromoformo, 1,2-diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloruro de carbono, clorobenceno y hexafluoroisopropanol, y disolventes basados en amina, tales como etilendiamina, anilina, piridina y metilpiridina.

25 El disolvente es preferentemente un disolvente hidrocarburo, y más preferentemente por lo menos uno seleccionado de benceno, tolueno y xileno.

30 La cantidad utilizada de disolvente azeotrópico con agua no se encuentra especialmente limitada, con la condición de que sea una cantidad capaz de eliminar la humedad en el sistema, aunque preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de masas de 0.01 a 10 veces la masa del monómero completo (compuestos representados por las fórmulas (I), (II-1) y (II-2) y similares), y más preferentemente 0,02 a 5 veces.

35 La temperatura de reacción de la reacción de policondensación, aunque dependiente de las propiedades de la solución orgánica que debe utilizarse habitualmente es preferentemente de 140°C a 340°C. En el caso de que la policondensación se lleve a cabo a una temperatura superior a 340°C, debido a que la reacción de descomposición del polímero producido progresa, es probable que no pueda obtenerse un polímero de peso molecular elevado y una resina polimérica orgánica de pureza elevada y en el caso de que se lleve a cabo la policondensación a una temperatura inferior a 140°C, es probable que no pueda obtenerse un polímero de peso molecular elevado.

40 El tiempo de reacción varía en gran medida según el tipo de componentes de materia prima de la reacción, el tipo de reacción de polimerización y la temperatura de la reacción, aunque habitualmente se encuentra comprendido en el intervalo de 10 min a 100 horas, y preferentemente en el intervalo de 30 min a 24 horas. La atmósfera de reacción es preferentemente una en la que no se encuentra presente el oxígeno, y preferentemente es una en la que se encuentra presente nitrógeno u otro gas inerte. Lo anterior sirve para suprimir la oxidación de la sal de metal alcalino de un compuesto de fenol divalente producido en el procedimiento de polimerización mediante calentamiento del mismo en presencia de oxígeno. En el caso de que la sal de metal alcalino de un compuesto de fenol divalente esté oxidada, la oxidación inhibe la reacción de polimerización diana y dificulta la elevación del peso molecular y además provoca el coloreamiento del polímero. Por lo tanto, la atmósfera de reacción es
50 preferentemente una atmósfera de gas inerte.

En la reacción de policondensación, al completarse la polimerización, se añade un terminador terminal adecuado, por ejemplo un cloruro monofuncional o un cloruro polifuncional, tal como cloruro de metilo, cloruro de t-butilo o sulfona de 4,4'-diclorodifenilo, a la solución de reacción a modo de terminador terminal del polímero. Llevando a
55 cabo la reacción en este tiempo a una temperatura de 90°C a 150°C pueden bloquearse los extremos.

En el caso de que se utilice cloruro de metilo como terminador terminal, la resina polimérica orgánica presenta un grupo metilo. En el caso de que se utilice cloruro de t-butilo, presenta un grupo t.-butilo. En el caso de que se utilice sulfona de 4,4'-diclorodifenilo, presenta un grupo cloro, y en el caso de que se utilice p-terc-butilfenol, presenta un grupo t-butilo.

Una resina polimérica orgánica obtenida mediante la reacción de policondensación se separa de la solución de reacción que contiene un compuesto de metal alcalino y similar utilizado en la reacción. Específicamente, se añade un mal disolvente de la resina polimérica orgánica (una resina de poliéter sulfona o una resina de polisulfona) a la solución de reacción, o se añade la solución de reacción al mal disolvente, y la resina polimérica orgánica puede separarse en forma de un depósito sólido. Antes de la deposición utilizando el mal disolvente, el compuesto de
65

metal alcalino puede separarse previamente mediante filtración o separación centrífuga de la solución de reacción.

Entre los ejemplos del mal disolvente de la resina polimérica orgánica según la presente forma de realización se incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol y butanol, nitrilos tales como acetonitrilo, y agua. Estos malos disolventes pueden utilizarse en forma de una mezcla de dos o más de los mismos. Un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, tal como un disolvente orgánico, utilizado en la reacción de polimerización puede estar contenido en el mal disolvente, en un intervalo que permite que se deposite la resina polimérica orgánica.

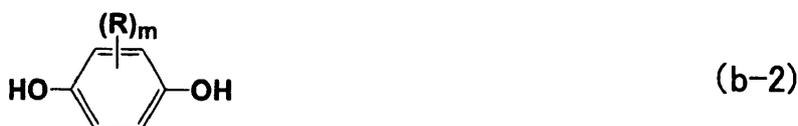
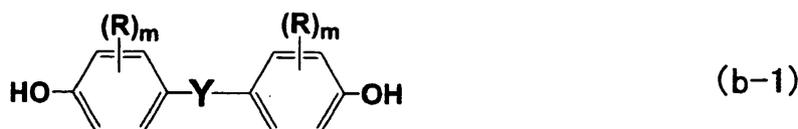
A continuación, se limpia el depósito sólido con un mal disolvente y después se seca, obteniendo unos polvos de la resina polimérica orgánica.

<Un procedimiento para regular la cantidad de grupos hidroxilo terminales>

La resina polimérica orgánica que constituye el artículo formado poroso según la presente forma de realización presenta un grupo hidroxilo y preferentemente presenta 5% a 100% molar de un grupo hidroxilo en un extremo del mismo. La cantidad de grupos hidroxilo terminales de la resina polimérica orgánica puede regularse mediante la utilización de la resina polimérica orgánica fabricada mediante el procedimiento anteriormente mencionado como materia prima y calentando un compuesto de fenol divalente y un compuesto básico en un disolvente polar aprótico.

El compuesto de fenol divalente utilizado para una reacción (en adelante en la presente memoria, denominada la reacción) para regular la cantidad de los grupos hidroxilos terminales está representado por las fórmulas (b-1) y/o (b-2) siguientes.

[Fórmula 7]



Las R en las fórmulas (b-1) y (b-2) anteriores son, cada una, un sustituyente de un anillo de benceno, y pueden ser idénticos o diferentes entre sí, y se refieren a uno seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y un grupo arilo con 6 a 8 átomos de carbono, y m se refiere a un número entero entre 0 y 3.

Y en (b-1), anteriormente, se refiere a uno seleccionado de enlace directo, O, S, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂.

Entre los ejemplos del compuesto de fenol divalente tal como se ha indicado anteriormente se incluyen los siguientes.

Entre los ejemplos del mismo se incluyen bis(4-hidroxifenil)alcanos, tales como hidroquinona, catecol, resorcinol, 4,4'-bifenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)metano y 2,2-bis(4-hidroxifenil)etano, dihidroxidifenilsulfonas, tales como 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y éteres dihidroxifenílicos, tales como éter 4,4'-dihidroxidifenílico y pueden ser isómeros estructurales de los mismos.

Entre ellos, desde el punto de vista de la disponibilidad, practicabilidad y costes, resultan preferentes, hidroquinona, 4,4'-bifenol, sulfona de 4,4'-dihidroxidifenilo (bisfenol-S), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metanol (bisfenol-F), 4,4'-etilidén-bisfenol (bisfenol-E), éter 4,4'-dihidroxidifenílico y sulfona de 4,4'-dihidroxidifenilo.

Resultan más preferidos, sulfona de 4,4'-dihidroxidifenilo (bisfenol-S), 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A), bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol-F) y 4,4'-etilidén-bisfenol (bisfenol-E).

Todavía más preferentemente son sulfona de 4,4'-dihidroxidifenilo (bisfenol-S) y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A).

Mediante el control de la cantidad añadida del compuesto de fenol divalente anteriormente mencionado, puede controlarse la cantidad del grupo hidroxilo terminal de resina polimérica orgánica que debe obtenerse finalmente y

el peso molecular de la resina polimérica orgánica.

Para hacer avanzar la reacción de manera que la cantidad de grupos hidroxilo terminales de la resina polimérica orgánica sea una cantidad fija, la cantidad añadida del compuesto de fenol divalente es preferentemente de 0.001 a 2 unidades molares, más preferentemente de 0.01 a 1.5 unidades molares, todavía más preferentemente de 0.01 a 1 unidades molares y aún todavía más preferentemente de 0.01 a 0.5 unidades molares, con respecto a 1 mol del polímero orgánico. El número molar del polímero orgánico se calcula basándose en el peso molecular de una unidad repetitiva.

En el caso de que la cantidad añadida del compuesto de fenol divalente sea 2 unidades molares o más, debido a que el peso molecular de la resina polimérica orgánica obtenida que presenta un grupo hidroxilo se vuelve excesivamente pequeño, la recuperación y purificación del mismo no sólo se vuelve difícil, sino que asimismo resulta probable que un compuesto de fenol divalente no reaccionado o sal del mismo que muestra acidez o un compuesto básico se mantenga por sí mismo en la resina polimérica orgánica, y la resina polimérica orgánica resulte coloreada. Particularmente, debido a que, junto con un incremento de la cantidad de grupos hidroxilo terminales incorporados, la solubilidad de la resina polimérica orgánica y la interacción entre ella y el compuesto básico se incrementan, es probable que se vuelvan difíciles la purificación, recuperación y separación. En contraste, en el caso de que la cantidad añadida sea de 0.001 unidades molares o menos, la incorporación de una cantidad fija del grupo hidroxilo terminal se vuelve difícil.

En la reacción, a fin de mejorar la velocidad de reacción, se añade un compuesto básico al sistema de reacción. Entre los ejemplos del compuesto básico se incluyen compuestos de metal alcalino, tales como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, hidróxido de rubidio, hidróxido de cesio, acetato sódico, acetato potásico, hidrogenocarbonato sódico, hidrogenocarbonato potásico, hidrogenocarbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de litio, carbonato de cesio, carbonato potásico anhidro y carbonato sódico anhidro; compuestos de metal alcalino-térreo, tales como hidróxido cálcico, hidróxido de magnesio, hidrogenocarbonato cálcico, hidrogenocarbonato de bario, hidrogenocarbonato de magnesio y carbonato cálcico; sales de amonio cuaternario, tales como hidróxido de tetrametilamonio e hidróxido de tetraetilamonio; aminas terciarias, tales como trimetilamina y trietilamina; aminas secundarias, tales como N,N-dimetilamina y N,N-dietilamina; aminas primarias, tales como N-metilamina y N-etilamina, y amonio. Pueden utilizarse en dos o más tipos.

De entre ellos, desde el punto de vista de la fácil manipulabilidad, resultan más preferentes, hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato sódico anhidro y carbonato potásico anhidro, y son todavía más preferentes, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato sódico anhidro y carbonato potásico anhidro.

La cantidad añadida de un compuesto básico es preferentemente de 0.1 a 3 veces en moles, y más preferentemente de 0.5 a 1 veces en moles, con respecto a 1 mol del compuesto de fenol divalente que debe utilizarse. En el caso de que la cantidad añadida del compuesto básico exceda de 3 veces en moles con respecto a 1 mol de un compuesto de fenol divalente, debido a que el peso molecular de la resina polimérica orgánica obtenida que presenta un grupo hidroxilo terminal se vuelve excesivamente pequeño, la recuperación y purificación del mismo no sólo se vuelve difícil, sino que asimismo resulta probable que un compuesto de fenol divalente no reaccionado o sal del mismo que muestra acidez y además el compuesto básico mismo, se mantengan en el polímero y la resina polimérica orgánica resulte coloreada. En el caso de que el peso molecular de la resina polimérica orgánica sea excesivamente reducido, asimismo es probable que la resistencia al calor, las propiedades mecánicas y similares, intrínsecas a la resina polimérica orgánica, resulten dañadas. En contraste, en el caso de que la cantidad añadida sea inferior a 0.1 veces en moles, la incorporación de un grupo hidroxilo terminal reactivo se vuelve difícil.

Con el fin de cuantificar el avance de la reacción, como disolvente para la misma preferentemente se utiliza un disolvente polar aprótico.

Entre los ejemplos del disolvente polar aprótico se incluyen dimetilsulfóxido, N,N-dimetilformamida (DMF), N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-metil-2-piperidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona y una mezcla de dos o más de los mismos. Resultan preferentes dimetilsulfóxido, DMF y NMP.

La cantidad añadida de disolvente polar aprótico que se utiliza en la reacción no se encuentra especialmente limitada con la condición de que sea una cantidad para disolver la resina polimérica orgánica y el compuesto de fenol divalente, aunque preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de 0.5 a 20 veces la masa, y más preferentemente 2 a 10 veces la masa, con respecto a la masa del monómero completo (una resina polimérica orgánica, un compuesto de fenol divalente y similares). En el caso de que la cantidad añadida sea inferior a 0.5 veces, no se disolverá la resina polimérica orgánica y el compuesto de fenol divalente como materias primas, y las operaciones realizadas durante la reacción, tales como la agitación, resultarán difíciles, dificultando la homogeneización de la reacción. En contraste, en el caso de que el disolvente exceda de 20 veces, las concentraciones de la resina polimérica orgánica y del compuesto de fenol divalente se reducirán y es probable que disminuya la velocidad de la reacción y resulten difíciles la reprecipitación, purificación y recuperación, y

particularmente el incremento de la cantidad de disolvente afecta a la reducción de la cantidad producida y al coste de recuperación del disolvente.

5 Aunque resulta importante llevar a cabo la reacción en un disolvente polar aprótico, como puede ocurrir, puede utilizarse concurrentemente un disolvente orgánico diferente del disolvente polar aprótico. En el sistema de reacción se mezcla una cantidad muy pequeña de humedad contenida en las materias primas, humedad que entra desde el exterior durante la reacción, agua ligada del compuesto básico que debe utilizarse, humedad en la solución acuosa del compuesto básico, humedad durante la preparación del compuesto básico, y otras fuentes de humedad. La hidrólisis debida a estas fuentes de humedad en ocasiones progresa y la reacción de sustitución nucleófila de la resina polimérica orgánica y el compuesto de fenol divalente, que es una reacción objetivo, resulta inhibida en algunos casos. Por lo tanto, con el fin de separar la humedad en el sistema de reacción, se utiliza preferentemente como el disolvente orgánico, un disolvente orgánico que forma una mezcla azeotrópica con agua. Particularmente, resulta preferido un disolvente orgánico que sea compatible con un disolvente polar aprótico y forme una mezcla azeotrópica con agua a 0.101 MPa.

15 Dicho disolvente orgánico no se encuentra especialmente limitado, aunque entre los ejemplos del mismo se incluyen los siguientes. El disolvente orgánico puede utilizarse en dos o más tipos del mismo.

20 Entre los ejemplos se incluyen disolventes hidrocarburo, tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, dodecano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno y etilbenceno; disolventes basados en éter, tales como éter diisopropílico, éter etilbutilico y dioxano; disolventes basados en cetona, tales como acetilacetona y metil-etil-cetona; disolventes basados en alcohol, tales como etanol, isopropanol, n-propanol, alcohol isobutilico, hexanol y alcohol bencílico; soluciones basados en éster, tales como acetato de etilo, acetato de metilo, acetato de butilo, butirato de butilo y benzoato de metilo; disolventes de ácido carboxílico, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido valérico y ácido benzoico; disolventes basados en halógenos, tales como cloroformo, bromoformo, 1,2-diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloruro de carbono, clorobenceno y hexafluoroisopropanol, y disolventes basados en amina, tales como etilendiamina, anilina, piridina y metilpiridina. El disolvente es preferentemente disolvente hidrocarburo, y más preferentemente benceno, tolueno y xileno.

30 La cantidad utilizada de disolvente azeotrópico con agua no se encuentra especialmente limitada, con la condición de que sea una cantidad capaz de eliminar la humedad en el sistema, aunque preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de masas de 0.01 a 10 veces la masa del monómero completo (una resina polimérica orgánica, un compuesto de fenol divalente y similares) y más preferentemente 0.02 a 5 veces.

35 La temperatura de calentamiento de la reacción, aunque depende de los tipos de disolvente que deben utilizarse, el punto de ebullición del disolvente, la concentración de la solución de reacción, la cantidad añadida de compuesto de fenol divalente y la cantidad añadida de compuesto básico, habitualmente es preferentemente de 100 a 250°C, y más preferentemente de 100 a 200°C.

40 En el caso de que la reacción se lleve a cabo a una temperatura superior a 250°C, debido al avance de la descomposición térmica del compuesto de fenol divalente y la descomposición térmica de la resina polimérica orgánica misma que presenta un grupo hidroxilo terminal, que se produce en el sistema de reacción, es probable que se vuelva difícil controlar el peso molecular y la cantidad incorporada de grupos hidroxilo terminales, y se observa una reducción de la estabilidad térmica y la estabilidad de residencia de la resina polimérica orgánica finalmente obtenida que presenta un grupo hidroxilo terminal y se observa el coloreamiento de la misma. En contraste, en el caso de que la reacción se lleve a cabo a una temperatura inferior a 100°C, se enlentece la reacción.

50 El tiempo requerido para la reacción varía en gran medida según el tipo y cantidad del compuesto de fenol divalente añadido, el tipo y cantidad de compuesto básico añadido, la concentración de la reacción y la temperatura de la reacción, aunque habitualmente se encuentra comprendido en el intervalo de 10 min a 10 horas, y preferentemente en el intervalo de 30 min a 5 horas.

55 La atmósfera de reacción es preferentemente una en la que no se encuentra presente el oxígeno, y la reacción en nitrógeno u otro gas inerte produce un buen resultado. Un compuesto básico de un compuesto de fenol divalente resulta fácilmente oxidado al calentarse en presencia de oxígeno, y la reacción objetivo resulta inhibida, dando como resultado que se vuelve difícil controlar el peso molecular y la cantidad incorporada de grupos hidroxilo terminales, y adicionalmente, se causa el coloreamiento del polímero.

60 <Separación de la resina polimérica orgánica que presenta un grupo hidroxilo terminal>

Mediante la reacción para regular la cantidad de grupos hidroxilo terminales anteriormente mencionada, se obtiene una resina polimérica orgánica que presenta una cantidad adecuada de grupos hidroxilo terminales.

65 Esta resina polimérica orgánica se separa de la solución de reacción que contiene un compuesto básico y similares utilizada en la reacción. Específicamente, se añade un mal disolvente de la resina polimérica orgánica (una resina

de poliéter sulfona o una resina de polisulfona) a la solución de reacción, o se añade la solución de reacción al mal disolvente, y la resina polimérica orgánica puede separarse en forma de un depósito sólido. Antes de la deposición utilizando el mal disolvente, el compuesto básico puede separarse previamente mediante filtración o separación centrífuga de la solución de reacción.

5 Entre los ejemplos del mal disolvente de la resina polimérica orgánica según la presente forma de realización se incluyen alcoholes, tales como metanol, etanol, isopropanol y butanol, nitrilos tales como acetonitrilo, y agua. Estos malos disolventes pueden utilizarse en forma de una mezcla de dos o más de los mismos.

10 Un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, tal como un disolvente orgánico, utilizado en la reacción de polimerización, puede estar contenido en el mal disolvente, en un intervalo que permite que se deposite la resina polimérica orgánica.

15 En una de las etapas, resulta preferido el contacto con un ácido. La etapa de contacto no se encuentra especialmente limitada, aunque preferentemente en una etapa durante la deposición de una solución o un mal disolvente después de la reacción, o después de la recuperación, se ponen en contacto la resina polimérica orgánica y un ácido, y de esta manera puede eliminarse eficientemente una sal de metal alcalino contenido en la resina polimérica orgánica.

20 El ácido que debe utilizarse no se encuentra especialmente limitado, aunque incluye los siguientes, y puede utilizarse un ácido mixto de dos o más de los mismos.

25 Entre los ácidos se incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido perclórico, ácido sulfuroso, ácido crómico, ácido hipocloroso, ácido perclórico, cianuro de hidrógeno, ácido bromhídrico y ácido bórico, y ácidos orgánicos, tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido esteárico, ácido nafténico, ácido pícrico y ácido málico.

30 La cantidad de ácido utilizada no se encuentra especialmente limitada debido a que resulta afectada por la solubilidad en un disolvente utilizado en la reacción, y similar, aunque preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de 0.001 a 2 veces en moles, y más preferentemente 0.01 a 1 vez en moles con respecto a 1 mol de un polímero orgánico. En el caso de que la cantidad de ácido sea inferior al intervalo anteriormente mencionado, la sal de metal alcalino no puede eliminarse en grado suficiente, lo que no resulta preferente.

35 La resina polimérica orgánica después del contacto con un ácido se purifica con un mal disolvente y después se seca, obteniendo una resina polimérica orgánica.

(Una etapa de molienda y mezcla de molienda y mezcla de un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, el material inorgánico adsorbente de iones y un polímero soluble en agua, de manera que se obtiene una suspensión)

40 En la etapa de molienda y mezcla, se trituran y mezclan un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, el material inorgánico adsorbente de iones y un polímero soluble en agua, de manera que se obtiene una suspensión. Mediante la molienda en húmedo del material inorgánico adsorbente de iones en un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, pueden obtenerse micropartículas del material inorgánico adsorbente de iones.

45 En la etapa de molienda y mezcla, adicionalmente mediante adición de un polímero soluble en agua, el polímero soluble en agua funciona como un adyuvante de dispersión del material inorgánico adsorbente de iones, mejora la eficacia de la molienda y funciona además evitando la reagregación del material inorgánico adsorbente de iones. En consecuencia, el material inorgánico adsorbente de iones que porta el artículo formado poroso después del conformado muestra poca reagregación secundaria.

50 En la presente memoria, se describe el mecanismo por el que el polímero soluble en agua funciona como adyuvante de dispersión.

55 Se adsorbe un polímero soluble en agua sobre la superficie de una partícula sólida de un material inorgánico adsorbente de iones y de esta manera mejora la humectabilidad del material inorgánico adsorbente de iones con un buen disolvente de la resina polimérica orgánica. La mejora de la humectabilidad sustituye el aire en el agregado del material inorgánico adsorbente de iones por un líquido y esponja el material inorgánico adsorbente de iones agregado en el buen disolvente. En consecuencia, el estado de dispersión de la partícula sólida del material inorgánico adsorbente de iones se vuelve bueno.

60 Debido a que el polímero soluble en agua que presenta un peso molecular elevado presenta una elevada voluminosidad, se forma una capa de adsorción del polímero soluble en agua sobre la superficie de la partícula sólida del material inorgánico adsorbente de iones. De esta manera, se eleva la fuerza de repulsión entre las partículas mediante el incremento de la carga de la superficie de las partículas sólidas, y el impedimento estérico.
65 En consecuencia, el estado de dispersión de la partícula sólida del material inorgánico adsorbente de iones se vuelve bueno.

Debido a que el estado de dispersión de la partícula sólida del material inorgánico adsorbente de iones se vuelve bueno, se reduce la agregación secundaria del material inorgánico adsorbente de iones en el artículo formado poroso al producir el artículo formado poroso. Por lo tanto, la totalidad del material inorgánico adsorbente de iones utilizado para la preparación se dispersa homogéneamente en el artículo formado poroso y la totalidad del mismo participa en la adsorción eficazmente y la eficiencia de contacto con las sustancias que deben adsorberse se vuelve notablemente elevada. Además, debido a que la agregación secundaria del material inorgánico adsorbente de iones es pequeña, el artículo formado poroso prácticamente no resulta roto por la agregación secundaria ya que el punto de partida, y de esta manera la durabilidad, mejora.

El polímero soluble en agua además presenta un efecto de potenciación de la porosidad del artículo conformado además de un efecto como dispersante, tal como se ha indicado anteriormente.

El procedimiento para fabricar un artículo formado poroso según la presente forma de realización, debido a que utiliza un polímero soluble en agua en la etapa de molienda y mezcla, presenta un gran efecto de contribución al rendimiento y facilidad de fabricación del artículo formado poroso. Específicamente, debido a que la eficiencia de la molienda y dispersión se eleva, puede acortarse el tiempo de molienda. Además, puede afirmarse que mejora la estabilidad de la suspensión y el material inorgánico adsorbente de iones prácticamente no precipita, ni siquiera en la conservación durante un periodo prolongado.

<Un buen disolvente de la resina polimérica orgánica>

Un buen disolvente de la resina polimérica orgánica utilizado en el procedimiento de fabricación de un artículo formado poroso según la presente forma de realización no se encuentra especialmente limitado con la condición de que el buen disolvente pueda disolver más de 1% en masa de la resina polimérica orgánica en la condición de fabricación del artículo conformado y puedan utilizarse disolventes convencionales bien conocidos. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAC) y N,N-dimetilformamida (DMF). Estos pueden utilizarse en forma de una mezcla de dos o más de los mismos.

<El polímero soluble en agua>

El polímero soluble en agua utilizado en el procedimiento de fabricación de un artículo formado poroso según la presente forma de realización no se encuentra especialmente limitado con la condición de que presente compatibilidad con un buen disolvente de la resina polimérica orgánica y la resina polimérica orgánica.

Pueden utilizarse cualesquiera polímeros solubles en agua de los polímeros naturales, polímeros semisintéticos y polímeros sintéticos.

Entre los ejemplos del polímero natural se incluyen la goma guar, la goma de algarroba, carragenano, la goma arábiga, tragacanto, pectina, almidón, dextrina, gelatina, caseína y colágeno.

Entre los ejemplos del polímero semisintético se incluyen metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, etilhidroxietilcelulosa, carboximetil-almidón y metil-almidón.

Entre los ejemplos del polímero sintético se incluyen alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, éter polivinilmetílico, polímero de carboxivinilo y poliácido acrílico sódico, y además polietilenglicoles, tales como tetraetilenglicol y trietilenglicol.

Entre los polímeros solubles en agua anteriormente mencionados, resultan preferidos unos polímeros sintéticos desde el punto de vista de potenciar la propiedad portadora del material inorgánico adsorbente de iones, y resultan más preferentes los polietilenglicoles desde el punto de vista de la mejora de la porosidad.

El peso molecular medio en peso del polietilenglicol preferentemente se encuentra comprendido en el intervalo de 400 a 35,000,000, más preferentemente de 1,000 a 1,000,000 y todavía más preferentemente de 2,000 a 100,000. En el caso de que el peso molecular medio en peso sea de 2,000 o superior, puede obtenerse un artículo formado poroso que presenta una elevada propiedad de apertura de la superficie, y en el caso de que sea de 1,000,000 o inferior, debido a que la viscosidad es baja durante el tiempo de conformado, es probable que se facilite el conformado. El peso molecular medio en peso puede medirse disolviendo un polietilenglicol en un disolvente predeterminado y utilizando el análisis de cromatografía de permeación en gel (CPG).

La cantidad añadida de polímero soluble en agua es preferentemente una con la que la proporción de polímero soluble en agua / (polímero soluble en agua + resina polimérica orgánica + buen disolvente de la resina polimérica orgánica) es de 0.1% a 40% en masa. En el caso de que la cantidad añadida de polímero soluble en agua sea de 0.1% en masa o superior, se obtiene uniformemente un artículo formado poroso que contiene una estructura fibrosa que forma una estructura de red continua tridimensional sobre la superficie externa y en el interior del artículo formado poroso. En el caso de que sea de 40% en masa o inferior, se obtiene un artículo formado poroso que

presenta una resistencia elevada. La cantidad añadida es más preferentemente de 0.5% a 30% en masa, y todavía más preferentemente de 1% a 20% en masa.

<Dispersante>

5 En la etapa de molienda y mezcla, puede añadirse un dispersante bien conocido, tal como un surfactante en el intervalo de no afectar a la estructura del artículo formado poroso.

<Medios de molienda y mezcla>

10 Los medios de molienda y mezcla en la etapa de molienda y mezcla no se encuentran especialmente limitados con la condición de que sean capaces de triturar y mezclar colectivamente un material inorgánico adsorbente de iones, un buen disolvente de la resina polimérica orgánica y el polímero soluble en agua. Por ejemplo, pueden utilizarse procedimientos de molienda física, tales como la fragmentación de tipo presurización, la molienda mecánica, el tratamiento de ultrasonidos y un homogeneizador. Entre los ejemplos específicos de los mismos se incluyen un homogeneizador de tipo eje generador, un mezclador, tal como un mezclador de Waring, un triturador, tal como un molino de arena o un molino de bolas, un molino de chorro, un mortero y mano de mortero, una picadora y medios tales como el tratamiento ultrasónico.

20 Resultan preferidos los molinos de medios agitados, tales como el molino de bolas, un molino Attritor y un molino de perlas, debido a que estos presentan una elevada eficiencia de molienda y pueden triturar materiales de alta viscosidad. Resulta más preferido un molino de perlas desde el punto de vista de la capacidad de triturar y mezclar un material inorgánico adsorbente de iones hasta un diámetro de partícula fino en la región nanométrica. El diámetro de bola utilizado para el molino de perlas no se encuentra especialmente limitado, aunque preferentemente está en el intervalo de 0.1 a 2 mm. Con un diámetro de 0.1 mm o mayor, debido a que la masa de las bolas no es suficiente, el molino de perlas presenta un poder de molienda y una eficiencia de molienda elevada, y con un diámetro de 2 mm o menor, la capacidad de molienda fina es excelente.

30 El material de la bola utilizada para el molino de perlas no se encuentra especialmente limitado, sino que incluye tipos de metal, tales como hierro y acero inoxidable, óxidos tales como alúmina y circonia, y diversos tipos de cerámicas de no óxidos, tales como nitruro de silicio y carburo de silicio. Particularmente, las circonias son excelentes desde el punto de vista de ser de excelente resistencia al desgaste y proporcionan poca contaminación (mezcla de sustancias de desgaste) a los productos.

35 (Etapa de disolución de mezcla y disolución de la resina polimérica orgánica en la suspensión, de manera que se obtiene una suspensión para conformación)

40 En la etapa de disolución, mediante la mezcla y disolución de la resina polimérica orgánica en la suspensión obtenida en la etapa de molienda y mezcla, se obtiene una suspensión para conformación.

45 En la presente memoria, la cantidad añadida de resina polimérica orgánica es preferentemente una con la que la proporción de resina polimérica orgánica / (resina polimérica orgánica + polímero soluble en agua + buen disolvente de la resina polimérica orgánica) es de 5% a 40% en masa. En el caso de que el contenido de resina polimérica orgánica sea de 5% en masa o superior, se obtiene un artículo formado poroso con una resistencia, y en el caso de que sea de 40% en masa o inferior, se obtiene un artículo formado poroso con una porosidad elevada. El contenido es más preferentemente de 7% a 30% en masa.

<Etapa de coagulación para coagular la suspensión para conformación en un mal disolvente>

50 En la etapa de coagulación, la suspensión para conformación obtenida en la etapa de disolución se coagula en un mal disolvente, y se conforma para obtener un artículo formado poroso.

<Mal disolvente>

55 Como mal disolvente utilizado en la etapa de coagulación, la suspensión para conformación obtenido en la etapa de disolución, en el mal disolvente, pueden utilizarse disolventes que presentan una solubilidad de una resina polimérica orgánica de 1% en masa o inferior en la condición de la etapa de coagulación, e incluye líquidos que no disuelven la resina polimérica orgánica, incluyendo líquidos, por ejemplo agua, alcoholes tales como metanol y etanol, o éteres e hidrocarburos alifáticos, tales como n-hexano y n-heptano. Resulta preferente el agua.

60 En la etapa de coagulación, se transfiere el buen disolvente desde la etapa anterior, variando la concentración del buen disolvente en el tiempo inicial y en el tiempo final de la etapa de coagulación. Por lo tanto, preferentemente se utiliza un procedimiento de coagulación en el que se añade previamente un buen disolvente a un mal disolvente, y se controla la concentración, añadiendo separadamente el mal disolvente de manera que se mantenga la concentración inicial. La regulación de la concentración de esta manera puede controlar la estructura (grado de apertura de la superficie, forma de las partículas) del artículo formado poroso. En el caso de que el mal disolvente

sea agua, en la etapa de coagulación, el contenido de la resina polimérica orgánica a agua es preferentemente de 0% a 60% en masa, y más preferentemente de 0% a 50% en masa. En el caso de que el contenido de buen disolvente de la resina polimérica orgánica sea de 60% en masa o inferior, se consigue un efecto por el que la forma del artículo formado poroso es buena.

5 Adicionalmente, mediante el control de la cantidad y de tasa de adición de un buen disolvente de una resina polimérica orgánica a un mal disolvente, asimismo puede controlarse la velocidad de coagulación de la suspensión para conformación.

10 La temperatura de un mal disolvente no se encuentra especialmente limitada, aunque es preferentemente de -30°C a 90°C, más preferentemente de 0°C a 90°C y todavía más preferentemente de 0°C a 80°C, desde el punto de vista de la estabilidad del estado de un artículo conformado en el mal disolvente.

15 La forma del artículo formado poroso según la presente forma de realización se utiliza opcionalmente a partir de una forma particulada, de fibra, lámina, fibra hueca, cilíndrica o cilíndrica hueca, según el procedimiento de conformado de una suspensión para conformación.

20 El procedimiento de conformado de, por ejemplo, un artículo formado poroso particulado no se encuentra especialmente limitado, aunque incluye un procedimiento de boquilla giratoria en el que se dispersa una suspensión para conformación contenida en un recipiente a partir de una boquilla proporcionada en la superficie lateral del recipiente giratorio para formar gotas de líquido. Más específicamente, el procedimiento incluye un procedimiento en el que se pulveriza una suspensión para conformación (una suspensión mixta de una resina polimérica orgánica, un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, un material inorgánico adsorbente de iones y un polímero soluble en agua) a partir de una boquilla de líquido o dos boquillas de líquidos que deben 25 coagularse en un baño de coagulación. El procedimiento de boquilla giratoria resulta particularmente preferente desde el punto de vista de proporcionar artículos conformados particulados que muestran una distribución de partículas uniforme. El procedimiento de boquilla giratoria se refiere a un procedimiento en el que una suspensión para conformación se dispersa mediante una fuerza centrífuga a partir de una boquilla proporcionada en la superficie lateral de un recipiente giratorio que gira a una velocidad elevada para formar gotas de líquido.

30 En este tiempo, el diámetro de la boquilla se encuentra preferentemente en el intervalo de 0.1 mm a 10 mm, y más preferentemente de 1 mm a 5 mm. Si se hace que el diámetro es de 0.1 mm o superior, las gotas de líquido se dispersan fácilmente y si es de 10 mm o menor, puede suprimirse el ensanchamiento de la distribución de partículas.

35 La fuerza centrífuga se expresa como una aceleración centrífuga y preferentemente se encuentra comprendida en el intervalo de 5 a 1,500 G, más preferentemente de 10 a 1,000 G, y todavía más preferentemente de 10 a 800 G. En el caso de que la fuerza centrífuga sea de 5 G o mayor, la formación y dispersión de las gotas de líquido resultan sencillas, y en el caso de que sea de 1,500 G o inferior, debido a que la suspensión de polímero se descarga sin adquirir la forma de una fibra, puede suprimirse el ensanchamiento de la distribución de las partículas.

40 El procedimiento de conformado del artículo formado poroso en forma de una fibra o lámina incluye uno en el que la suspensión para conformación se extruye a partir de la hilera o matriz y se coagula en un mal disolvente.

45 En el caso de que se genere un artículo conformado en forma de fibra hueca, el artículo conformado puede generarse de manera similar mediante la utilización de una hilera compuesta de un orificio anular.

50 En el caso de que se prepare un artículo conformado de forma cilíndrica y un artículo de forma cilíndrica hueca, al extruir una suspensión para conformación a partir de una hilera, la suspensión puede coagularse en un mal disolvente durante el corte, o puede coagularse en forma de una fibra y cortarse después.

[Aplicaciones del artículo formado poroso]

55 El artículo formado poroso según la presente forma de realización puede utilizarse principalmente para la aplicación del tratamiento de aguas. En la aplicación de tratamiento de aguas, el artículo formado poroso puede utilizarse convenientemente en particular como adsorbente de iones, tales como fósforo, boro, arsénico y flúor. Entre estos iones, la utilización como adsorbente de fósforo resulta más adecuada.

60 El artículo formado poroso según la presente forma de realización presenta las características de que presenta poros comunicantes que se desarrollan en una red tridimensional en el interior del mismo, mostrando una elevada eficiencia de contacto y presentando una elevada resistencia química a agentes oxidantes y similares.

65 El artículo formado poroso se utiliza haciendo un uso óptimo de la elevada eficiencia de contacto tal como se ha indicado anteriormente, para la aplicación del tratamiento de aguas, y adicionalmente para diversos tipos de adsorbentes, desodorantes, antimicrobianos, adsorbentes de la humedad, conservantes de la frescura de los alimentos, portadores inmovilizadores de enzimas, portadores de cromatografía y similares.

Por ejemplo, en el caso de la utilización de zeolita como material inorgánico adsorbente de iones, puede esperarse un efecto desodorizante. Además, en el caso de que el material inorgánico adsorbente de iones del artículo formado poroso según la presente forma de realización sea zeolita, y la zeolita porte adicionalmente plata, el material inorgánico adsorbente de iones muestra una propiedad antimicrobiana. Además, en el caso de que porte paladio o platino, el material inorgánico adsorbente de iones adsorbe etileno y de esta manera puede utilizarse como conservante de la frescura. Además, en el caso de que porte plata o cobre, el material inorgánico adsorbente de iones adsorbe y descompone gases de mal olor, tales como sulfuro de hidrógeno, amonio y metilmercaptano, y de esta manera presenta un efecto desodorizante.

En cualquier caso, puede esperarse un efecto de utilización óptima de la elevada eficiencia de contacto del artículo formado poroso según la presente forma de realización y que no muestran las tecnologías convencionales.

Ejemplos

A continuación en la presente memoria, se describe la presente invención mediante unos ejemplos específicos y ejemplos comparativos, aunque la presente invención no se encuentra limitada a los mismos.

Se midieron las propiedades físicas de los artículos conformados mediante los procedimientos siguientes.

[Composición de grupos hidroxilos terminales]

La composición de grupos hidroxilos terminales se midió utilizando una solución de DMF deuterado de una concentración de muestra de 50 mg/g a una frecuencia de integración de 512 mediante la utilización de un aparato de RMN-¹H (resonancia magnética nuclear) (JNM-LA400, fabricado por JEOL Ltd.).

Se observaron dos protones (H_{Cl}) contiguos a un carbono aromático sustituido con cloro en 7.7 ppm y dos protones (H_{OH}) contiguos a un carbono aromático sustituido con grupos hidroxilo en 6.9 ppm. Mediante la utilización de la proporción de superficies de pico de los mismos, se calculó la composición de grupos hidroxilos terminales mediante la expresión relacional siguiente.

$$[\text{Composición de grupos hidroxilo terminales (\% molar)}] = \frac{[\text{superficie de pico de H}_{\text{OH}}]}{[\text{superficie de pico de H}_{\text{OH}}] + [\text{superficie de pico de H}_{\text{Cl}}]} \times 100$$

[Retención de la resistencia]

Se introdujeron 20 ml de un artículo formado poroso que se habían pesado utilizando una probeta graduada, en 1.000 ml de una solución acuosa de hipoclorito sódico de una concentración de 500 mg/ml y se sumergieron durante 24 horas. Tras 24 horas, se extrajo el artículo formado poroso y se lavó con agua pura para preparar una muestra de ensayo. La muestra de ensayo se tamizó utilizando un tamiz con una abertura de 300 μm de manera que se obtuviese un artículo conformado del que se habían eliminado las sustancias de tamaño inferior a 300 μm.

Se introdujeron 10 ml del artículo formado poroso, pesados con una probeta graduada, y 100 ml de agua pura en un recipiente de polietileno de 100 ml de volumen (diámetro: aproximadamente 50 mm) y se agitaron durante un periodo de agitación recíproca de 250 rpm durante 96 horas con un agitador. Tras la agitación de 96 horas, se sacó el artículo formado poroso del recipiente y se tamizó con un tamiz de 300 μm de abertura y se recogieron las sustancias de menos de 300 μm en forma de un producto triturado.

El producto triturado que se recogió se secó en un secador de vacío y se determinó la masa seca (Wh (g)) del artículo conformado triturado. La retención de la resistencia del artículo formado poroso se calculó mediante la expresión siguiente a partir de la gravedad específica aparente (g/ml) determinada separadamente del artículo formado poroso y la masa seca Wh.

$$\text{Retención de la resistencia (\%)} = \frac{(\text{gravedad específica} \times 10 - \text{Wh})}{(\text{gravedad específica aparente} \times 10)} \times 100$$

En el caso de que la retención de la resistencia fuese de 95% o superior, se consideró que el artículo formado poroso era de buena durabilidad en el uso repetido y frente a agentes oxidantes en la utilización en la práctica. La retención de la resistencia preferentemente es de 97% o superior.

[Proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X]

Se midió el estado de distribución del material inorgánico adsorbente de iones en el artículo formado poroso mediante análisis de planos utilizando un microanalizador de sonda electrónica (EPMA) (EPMA1600, fabricado por Shimadzu Corp.).

<Fabricación de una muestra para el microanalizador de sonda electrónica (EPMA)>

5 El artículo formado poroso se secó al vacío a temperatura ambiente. El artículo formado poroso se cortó con una cuchilla y después se depositó osmio (Os) mediante vapor. A continuación, el artículo formado poroso con deposición de osmio se incluyó en una resina epoxi; se realizó una sección transversal mediante pulido; después, se depositó nuevamente osmio (Os) mediante vapor para fabricar una muestra para la observación mediante EPMA del interior del artículo formado poroso.

10 Los datos de análisis de planos (específicamente, la distribución de frecuencias de la intensidad de rayos X (número de pulsos)) adquirida mediante el análisis de planos utilizando la muestra medida se procesó estadísticamente.

15 La intensidad relativa acumulada de 5% de intensidad de rayos X es el valor de intensidad de rayos X en el que el total acumulado de frecuencias de intensidades de rayos X alcanza el 5% al integrar las frecuencias de las intensidades de rayos X del lado de intensidades de rayos X bajas (concentración baja) en la distribución de frecuencias de intensidades de rayos X de un elemento componente que constituye un material inorgánico adsorbente de iones.

20 La intensidad relativa acumulada de 95% de intensidad de rayos X es el valor de intensidad de rayos X en el que el total acumulado de frecuencias de intensidades de rayos X alcanza el 95% al integrar las frecuencias de las intensidades de rayos X del lado de intensidades de rayos X bajas (concentración baja) en la distribución de frecuencias de intensidades de rayos X de un elemento componente que constituye un material inorgánico adsorbente de iones.

25 Se determinó la proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X mediante la expresión siguiente:

$$\text{Proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X} = \frac{\text{intensidad relativa acumulada de 95\% de rayos X}}{\text{intensidad relativa acumulada de 5\% de rayos X}}$$

30 [Cantidad portada de material inorgánico adsorbente de iones]

El artículo formado poroso se secó al vacío a temperatura ambiente durante 24 horas. Se midió la masa del artículo formado poroso seco y se definió como la masa W_d (g) seca del artículo formado poroso.

35 A continuación, el artículo conformado seco se combustionó a 800°C durante 2 horas utilizando un horno eléctrico y se midió la masa del contenido de cenizas, definida como la masa W_a (g) de contenido de cenizas.

Se determinó la cantidad de material inorgánico adsorbente de iones mediante la expresión siguiente:

40
$$\text{Cantidad de material inorgánico adsorbente de iones portada (\%)} = W_a/W_d \times 100$$

En la expresión anterior, W_a es la masa (g) de contenido de cenizas del artículo formado poroso y W_d es la masa (g) seca del artículo formado poroso.

45 En el caso de que el material inorgánico portado de adsorción de iones fuese de 65% o superior, se consideró que el rendimiento de eliminación a alta velocidad de sustancias peligrosas era excelente.

[Superficie específica basada en el volumen]

50 El artículo formado poroso se secó al vacío a temperatura ambiente, y después se determinó la superficie S_{BET} (m^2/g) por unidad de masa del artículo formado poroso mediante un procedimiento BET utilizando nitrógeno como gas de adsorción mediante la utilización de un aparato Coulter SA3100 (nombre comercial), fabricado por Beckman Coulter, Inc.

55 A continuación, se midió el volumen aparente V (cm^3) de artículo formado poroso en estado húmedo utilizando una probeta graduada o similar.

Después, el artículo formado poroso se secó al vacío a temperatura ambiente y se determinó la masa seca W (g) del artículo conformado triturado.

60 La superficie específica respecto al volumen del artículo formado poroso se determinó mediante la expresión siguiente:

65
$$\text{Superficie específica basada en volumen (m}^2/\text{cm}^3) = S_{BET} (\text{m}^2/\text{g}) \times \text{gravedad específica aparente (g/cm}^3)$$

$$\text{Gravedad específica aparente (g/cm}^3) = W/V$$

En las expresiones anteriores, S_{BET} es la superficie (m^2/g) por unidad de masa del artículo formado poroso; W es la masa seca (g) del artículo formado poroso y V es el volumen aparente del mismo (cm^3).

5 [Diámetro de partícula del material inorgánico adsorbente de iones]

Se midió el diámetro de partícula del material inorgánico adsorbente de iones mediante la utilización de un analizador de distribución de partículas de difracción láser / tipo dispersión (LA-950 (nombre comercial), fabricado por HORIBA Ltd.) y mediante la medición de la distribución de diámetros de partícula del material inorgánico adsorbente de iones y la adquisición de la mediana de diámetro (d_{50}) como diámetro medio de partícula.

[Diámetro medio de partícula del artículo formado poroso]

15 Se observó la superficie del artículo formado poroso con un microscopio electrónico de barrido o un estereomicroscopio. La observación del artículo conformado con un microscopio electrónico de barrido (SEM) se realizó con un microscopio electrónico de barrido S-800 fabricado por Hitachi, Ltd.

20 Mediante la utilización de imágenes de las superficies de las partículas se midió el diámetro de las mismas en el caso de una partícula de forma esférica verdadera y la longitud máxima en el caso de una partícula con una forma diferente de una forma esférica verdadera, como diámetros de partícula. Se calcularon las medias de los diámetros o longitudes máximas de 50 o más partículas de muestra medidas y se definieron como un diámetro medio de partícula.

[Porosidad del artículo formado poroso]

25 El artículo formado poroso suficientemente humectado con agua se extendió sobre un papel de filtro y se eliminó el exceso de humedad, y después, se midió la masa y se definió como una masa (W_1) en un estado hidratado del artículo formado poroso.

30 A continuación, el artículo formado poroso se secó al vacío a temperatura ambiente durante 24 horas, obteniendo un] artículo formado poroso seco. Se midió la masa del artículo formado poroso seco y se definió como la masa W_0 seca del artículo formado poroso.

35 A continuación, se preparó un picnómetro (tipo Gay-Lussac, volumen: 10 ml) y se midió la masa con el picnómetro lleno de agua pura (25°C) y se definió como la masa (W_w) con máximo de agua.

A continuación, el artículo formado poroso en estado humectado con agua pura se introdujo en el picnómetro y se añadió adicionalmente agua pura hasta la línea indicadora y se midió la masa (W_{wm}).

40 A continuación, el artículo formado poroso se sacó el picnómetro y se secó al vacío a temperatura ambiente durante 24 horas, obteniendo un artículo formado poroso seco. Se midió la masa (M) del artículo formado poroso.

La gravedad específica (ρ) y la porosidad (P_r) del artículo formado poroso se determinaron mediante las expresiones siguientes.

45
$$\rho = M / (W_w + M - W_{wm})$$

$$P_r = (W_1 - W_0) / (W_1 - W_0 + W_0/\rho) \times 100$$

50 En las expresiones anteriores, P_r es una porosidad (%); W_1 es una masa (g) en un estado hidratado del artículo conformado; W_0 es una masa (g) después de secar el artículo conformado; ρ es una gravedad específica (g/cm^3) del artículo conformado; M es una masa (g) después del secado del artículo conformado; W_w es una masa (g) con máximo de agua en el picnómetro, y W_{wm} es la masa (g) al introducir el artículo conformado hidratado y agua pura en el picnómetro.

55 En el caso de que la porosidad del artículo formado poroso sea 50% o superior, el artículo formado poroso se consideró que presentaba un rendimiento de eliminación a alta velocidad de sustancias peligrosas excelente, y en el caso de que fuese de 95% o inferior, se consideró que la resistencia del artículo formado poroso era suficiente para la utilización en la práctica.

60 [Corte del artículo formado poroso]

El artículo formado poroso se secó al vacío a temperatura ambiente y el artículo conformado seco se añadió a alcohol isopropílico (IPA) para impregnar el interior del artículo conformado con IPA.

65

A continuación, el artículo conformado junto con el IPA se encerró en una cápsula de gelatina de 5 mm de diámetro y se congeló en nitrógeno líquido.

El artículo formado poroso congelado se cortó junto con la cápsula utilizando un cuchillo para tallar.

El artículo formado poroso se seleccionó y proporcionó como muestra de observación con un microscopio electrónico.

[Cantidad de adsorción de fósforo]

Se disolvió fosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) en agua destilada para fabricar un líquido con una concentración de fósforo de 9 mg-P/l y se ajustó el pH del líquido a 7 con ácido sulfúrico para preparar un líquido madre de adsorción.

Se empaquetaron 8 ml del artículo formado poroso en una columna (diámetro interno: 10 mm) y el líquido madre de adsorción se pasó por la misma a un caudal de 240 ml/h (SV30).

Se muestreó un efluente (líquido tratado) de la columna cada 30 min y se midió la concentración de ion fosfato (concentración de fósforo) en el agua tratada a fin de determinar la cantidad de adsorción de fósforo (cantidad de adsorción en mg-P/l-artículo formado poroso (R)) hasta una cantidad superior a 0.5 mg-P/l (ppm).

Se midió la concentración de ion fosfato utilizando un aparato de medición de ácido fosfórico, Phosphax Compact (nombre comercial), fabricado por HACH Co.

En el caso de que la cantidad de adsorción de fósforo sea de 4.0 (g-P/l-artículo formado poroso (R)) o superior, se consideró que el artículo formado poroso presentaba una gran capacidad de adsorción y que era bueno como adsorbente de fósforo.

[Turbidez del baño de coagulación]

En los ejemplos 1 a 6 y en los ejemplos comparativos 1 y 2, tal como se indica posteriormente, se descargó una suspensión para conformación en un baño de coagulación para coagular la suspensión de polímero y después se juzgó la presencia/ausencia de turbidez del baño de coagulación a partir de si se podía distinguir o no un doble cruce de una placa marcadora situada a una profundidad de 30 cm desde la superficie del agua del baño de coagulación.

Para distinguir la placa marcadora, se utilizó una placa blanca sobre la que se dibujó una cruz con una línea doble de un grosor de 0.5 mm y un intervalo de 1 mm, y se evaluó la distinguibilidad.

En el caso de que la propiedad portadora del material inorgánico adsorbente de iones del artículo formado poroso fuese débil, se generaría turbidez blanca en el baño de coagulación. En el caso de que la propiedad portadora del material inorgánico adsorbente de iones fuese más débil, no podría distinguirse la doble cruz de la placa marcadora debido a la turbidez blanca.

[Ejemplo 1]

Se disolvieron 80 g de un polietilenglicol (PEG35.000, Merck & Co., Ltd.) en 4,400 g de N-metil-2-pirrolidona (NMP, Mitsubishi Chemical Corp.), obteniendo una solución homogénea. Se añadieron 2,000 g de unos polvos de hidrato de óxido de cerio de 2.0 μm de diámetro medio de partícula (Iwatani Corp.) a 4.480 g de la solución y se sometieron a un tratamiento de molienda y mezcla durante 30 min utilizando un molino de perlas (SC100, Mitsui Mining Co., Ltd.) relleno con bola de circonio de 0.8 mm ϕ de diámetro, obteniendo una suspensión amarilla.

Se añadieron 600 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo hidroxilo (Sumika Excel 5003PS (nombre comercial), un grado con extremos de OH, composición de grupos hidroxilos terminales: 90 (% molar), fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) a la suspensión en un tanque de disolución, calentado a 60°C y agitado y disuelto utilizando palas de agitación a fin de obtener una solución homogénea de una suspensión para conformación.

La suspensión obtenida para conformación se calentó a 40°C y se alimentó al interior de un recipiente giratorio cilíndrico en cuya superficie lateral se abrió una boquilla de 5 mm de diámetro, y se hizo girar el recipiente y se formaron gotas de líquido a partir de la boquilla mediante una fuerza centrífuga (15 G) y se descargaron en agua a 60°C en un baño de coagulación de 200 l de volumen para coagular la suspensión para conformación.

La suspensión se limpió adicionalmente y se clasificó para obtener un artículo formado poroso esférico de 600 μm de diámetro medio de partícula.

Las propiedades físicas del artículo formado poroso esférico se muestran en la tabla 1, posteriormente.

Se mantuvo una retención de la resistencia de 99% o superior, revelando que el artículo formado poroso presentaba una elevada durabilidad frente a agentes oxidantes.

5 La superficie y la superficie cortada del artículo formado poroso obtenido se observaron utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM): Se muestra una fotografía de microscopía electrónica a una magnificación de 150X y una fotografía de microscopía electrónica a una magnificación de 10,000X en las figuras 1 y 2, respectivamente.

10 Se encontró a partir de la figura 1 que el artículo formado poroso del ejemplo 1 presentaba poros comunicantes y presentaba una estructura porosa. La observación de la superficie cortada completa confirmó adicionalmente que el material inorgánico adsorbente de iones se encontraba uniformemente dispersado y portado.

15 El cerio (Ce) como elemento constituyente del material inorgánico adsorbente de iones se sometió a un análisis de planos del interior del artículo conformado mediante la utilización de un microanalizador de sonda electrónica (EPMA). Como resultado del análisis, la proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X era de 1.8.

20 Se observó un estado en la figura 2 en el que el material inorgánico adsorbente de iones era portado sobre la superficie externa y en el interior de una estructura fibrosa que formaba una estructura de red continua tridimensional en la superficie externa y en el interior del artículo formado poroso. De esta manera se encontró que el estado de dispersión del material inorgánico adsorbente de iones en el artículo formado poroso era bueno y que se producía poca agregación secundaria en forma de los denominados grumos, y que la eficiencia de contacto del material inorgánico adsorbente de iones con iones para la adsorción era grande y el rendimiento de adsorción era bueno. Asimismo se encontró que, debido a que la agregación secundaria del material inorgánico adsorbente de iones era pequeña, el artículo formado poroso prácticamente no resultaba roto por la agregación secundaria como punto de partida, y de esta manera la durabilidad era elevada.

25 **[Ejemplo 2]**

30 Se mezclaron 540 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo hidroxilo (Sumika Excel 5003PS (nombre comercial), un grado con extremos de OH, composición de grupos hidroxilos terminales: 90 (% molar), fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y 60 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo Cl terminal (Sumika Excel 5200P (nombre comercial), composición de grupos hidroxilos terminales: 0 (% molar), fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y se utilizaron como resina polimérica orgánica. La composición de grupos hidroxilos terminales de la resina polimérica orgánica después de la mezcla era de 81% molar.

35 Las otras condiciones eran similares a las del ejemplo 1, obteniendo un artículo formado poroso esférico de 600 µm de diámetro medio de partícula.

Las propiedades físicas del artículo formado poroso esférico se muestran en la tabla 1, posteriormente.

40 **[Ejemplo 3]**

45 Se mezclaron 60 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo hidroxilo (Sumika Excel 5003PS (nombre comercial), un grado con extremos de OH, composición de grupos hidroxilos terminales: 90 (% molar), fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y 540 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo Cl terminal (Sumika Excel 5200P (nombre comercial), composición de grupos hidroxilos terminales: 0 (% molar), fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y se utilizaron como resina polimérica orgánica. La composición de grupos hidroxilos terminales de la resina polimérica orgánica después de la mezcla era de 9% molar.

50 Las otras condiciones eran similares a las del ejemplo 1, obteniendo un artículo formado poroso esférico de 600 µm de diámetro medio de partícula.

Las propiedades físicas del artículo formado poroso esférico se muestran en la tabla 1.

55 **[Ejemplo 4]**

60 Se mezclaron 540 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo hidroxilo (Sumika Excel 5003PS (nombre comercial), un grado con extremos de OH, composición de grupos hidroxilos terminales: 90 (% molar), fabricada por Sumitomo Chemical Co., Ltd.) y 60 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo Cl terminal (Udel P-3500LCD (nombre comercial), composición de grupos hidroxilos terminales: 0 (% molar), fabricada por Solvay Advanced Polymers L.L.C.) y se utilizaron como resina polimérica orgánica. La composición de grupos hidroxilos terminales de la resina polimérica orgánica después de la mezcla era de 81% molar.

65 Las otras condiciones eran similares a las del ejemplo 1, obteniendo un artículo formado poroso esférico de 600 µm de diámetro medio de partícula.

Las propiedades físicas del artículo formado poroso esférico se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo 5]

5 Se utilizaron 600 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo hidroxilo (el grupo de cloro terminal / el grupo hidroxilo terminal = 50/50 (% molar)) fabricada a continuación (Ejemplo de fabricación 1) como resina polimérica orgánica. La composición de grupos hidroxilos terminales de la resina polimérica orgánica era de 50% molar.

10 Las otras condiciones eran similares a las del ejemplo 1, obteniendo un artículo formado poroso esférico de 600 µm de diámetro medio de partícula.

15 Las propiedades físicas del artículo formado poroso esférico se muestran en la tabla 1.

(Ejemplo de fabricación 1)

15 <Síntesis de una resina de poliéter sulfona del grupo hidroxilo terminal / grupo cloro terminal = 50/50 (% molar)>

20 Se pesaron sulfona de 4,4'-dihidroxi-difenilo (en adelante en la presente memoria abreviadamente DHDPDS) (50.06 g, 0.20 moles), 100 ml de tolueno, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (250.8 g) y una solución acuosa de hidróxido potásico al 40% (56.0 g, 0.39 moles) en un matraz de cuatro cuellos de 1 l dotado de agitador, termómetro, dispositivo de enfriamiento, un separador-destilador y un tubo de introducción de nitrógeno y la atmósfera del sistema de reacción se substituyó por completo con nitrógeno haciendo pasar gas nitrógeno por el mismo bajo agitación.

25 El sistema de reacción se calentó a 130°C, haciendo pasar simultáneamente gas nitrógeno por el mismo.

Se inició el reflujo de tolueno junto con la elevación de la temperatura del sistema de reacción y se eliminó azeotrópicamente el agua en el sistema de reacción con tolueno a fin de deshidratar azeotrópicamente el sistema de reacción a 130°C durante 4 horas, devolviendo simultáneamente el tolueno al sistema de reacción.

30 Después, se añadió sulfona de 4,4'-diclorodifenilo (en adelante en la presente memoria, abreviadamente DCDPS) (57.40 g, 0.20 mmoles) y 40 g de tolueno juntos al sistema de reacción, que a continuación se calentó a 150°C.

35 Se dejó que el sistema de reacción reaccionase durante 4 horas mientras se eliminaba por destilación el tolueno, obteniendo una solución parduzca-roja de alta viscosidad.

La solución de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente y se cargó en 1 kg de metanol, depositando de esta manera unos polvos de polímero.

40 Los polvos de polímero se recuperaron mediante filtración; se añadió a los mismos 1 kg de agua y se añadió adicionalmente ácido clorhídrico 1 N de manera que el pH de la solución en suspensión fuese de 3 a 4, para que la solución fuese ácida. Tras recuperar los polvos de polímero mediante filtración, los polvos de polímero se lavaron dos veces con 1 kg de agua.

45 Los polvos de polímero se lavaron adicionalmente con 1 kg de metanol y se secaron al vacío a 150°C durante 12 horas.

Los polvos de polímero obtenidos eran blancos y la composición de grupos terminales medida mediante RMN-¹H a 400 MHz era de grupos hidroxilo terminales / grupo cloro terminal = 50/50 (% molar).

[Ejemplo 6]

50 Se utilizaron 600 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo hidroxilo (el grupo hidroxilo terminal / el grupo cloro terminal = 50/50 (% molar)) fabricada a continuación (ejemplo de fabricación 2) como resina polimérica orgánica. La composición de grupos hidroxilos terminales de la resina polimérica orgánica era de 50% molar.

55 Las otras condiciones eran similares a las del ejemplo 1, obteniendo un artículo formado poroso esférico de 600 µm de diámetro medio de partícula. Las propiedades físicas del artículo formado poroso esférico se muestran en la tabla 1.

(Ejemplo de fabricación 2)

<Fabricación de una resina de polisulfona del grupo hidroxilo terminal / el grupo cloro terminal = 50/50 (% molar)>

60 Se utilizó 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A)(45,66 g, 0.20 moles) en lugar de DHDPDS en el Ejemplo de fabricación 1, anteriormente. Las otras condiciones eran similares a las del Ejemplo de fabricación 1, anteriormente.

65

Los polvos de polímero obtenidos eran blancos y la composición de grupos terminales medida mediante RMN-1H a 400 MHz era de grupos hidroxilo terminales / grupo cloro terminal = 50/50 (% molar).

[Ejemplo comparativo 1]

5 Se utilizaron 600 g de una resina de poliéter sulfona con un grupo Cl terminal (Ultrason E6020P (nombre comercial), BASF Japan Co., Ltd.) (grupo hidroxilos terminales / grupos cloro terminales = 0/100 (% molar)) como resina polimérica orgánica. La composición de grupos hidroxilos terminales de la resina polimérica orgánica era de 0% molar.

10 Las otras condiciones eran similares a las del ejemplo 1, obteniendo un artículo formado poroso esférico de 600 µm de diámetro medio de partícula.

15 Las propiedades físicas del artículo formado poroso esférico se muestran en la tabla 1.

[Ejemplo comparativo 2]

20 Se utilizaron 600 g de una resina de polisulfona (Udel P-3500LCD (nombre comercial), Solvay Advanced Polymers L.L.C.) (grupo hidroxilos terminales / grupos cloro terminales = 0/100 (% molar)) como resina polimérica orgánica. La composición de grupos hidroxilos terminales de la resina polimérica orgánica era de 0% molar.

Las otras condiciones eran similares a las del ejemplo 1, obteniendo un artículo formado poroso esférico de 600 µm de diámetro medio de partícula.

25 Las propiedades físicas del artículo formado poroso esférico se muestran en la tabla 1.

Propiedades físicas		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
A	Resina polimérica orgánica (con un grupo hidroxilo) (A)	PES	PES	PES	PES	PES	PSF	-	-
	Grupos hidroxilo terminales/grupos cloro terminales (% molar)	90/10	90/10	90/10	90/10	50/50	50/50	-	-
B	Resina polimérica orgánica (sin grupo hidroxilo) (B)	-	PES	PES	PSF	-	-	PES	PSF
	Grupos hidroxilo terminales/grupos cloro terminales (% molar)	-	0/100	0/100	0/100	-	-	0/100	0/100
Proporción de masas de la formulación (A:B)		100:0	90:10	10:90	90:10	100:0	100:0	0:100	0:100
Composición de grupos hidroxilos terminales de la resina polimérica orgánica (% molar)		90	81	9	81	50	50	0	0
Diámetro medio de partícula de artículo formado poroso (µm)		600	600	600	600	600	600	600	600
Porosidad del artículo formado poroso (%)		87	86	87	86	86	86	87	87
Cantidad portada de material inorgánico adsorbente de iones (%)		77	77	77	77	77	77	76	75
Superficie específica basada en el volumen (m ² /cm ³)		79	79	79	79	79	79	79	79
Cantidad de adsorción de fósforo (g-P/I-R)		4.2	4.2	4.1	4.2	4.1	4.0	3.7	3.7
Proporción de intensidades relativas acumuladas de rayos X (-)		1.8	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7
Retención de la resistencia (%)		99	99	95	97	97	97	93	90
Turbidez del baño de coagulación (distinguidad de la placa marcadora)		ninguna (distinguidad)	turbidez blanca (distinguidad)	turbidez blanca (no distinguidad)					

En la tabla 1, "PES" indica una resina de poliéter sulfona y "PSF" indica una resina de polisulfona.

5 A partir de los resultados de los ejemplos 1, 5 y 6 se encontró que la utilización de la resina de poliéter sulfona y de resina de polisulfona con un grupo hidroxilo terminal podría proporcionar un artículo formado poroso que mostraba una elevada retención de la resistencia.

10 Además, a partir de los resultados de los ejemplos 2 a 4 se encontró que, aunque se mezclasen y utilizasen la resina de poliéter sulfona con un grupo hidroxilo terminal y la resina de poliéter sulfona o la resina de polisulfona con un grupo terminal Cl habitual, podía obtenerse un artículo formado poroso que mostraba una elevada retención de la resistencia.

15 En contraste, a partir de los resultados de los ejemplos comparativos 1 y 2 se encontró que, en el caso de que se utilizasen la resina de poliéter sulfona y la resina de polisulfona sin grupo hidroxilo terminal y con el grupo terminal Cl habitual, la retención de la resistencia se reducía a menos de 95% y no podía conseguirse un rendimiento durable en la utilización en la práctica. Se confirmó turbidez en agua en el baño de coagulación, revelando que el estado portador del material inorgánico adsorbente de iones era malo y se disolvió el material inorgánico adsorbente de iones en agua en el baño de coagulación.

20 **Aplicabilidad industrial**

25 El artículo formado poroso según la presente invención presenta aplicabilidad industrial como adsorbente utilizado para el tratamiento de líquidos y gases, medios de filtración, desodorantes, antimicrobianos, adsorbentes de la humedad, conservantes de la frescura de alimentos, diversos tipos de portadores de cromatografía, catalizadores, agentes recuperadores de sustancias valiosas (por ejemplo, uranio y litio) a partir de aguas residuales, agua de mar y similares.

REIVINDICACIONES

1. Artículo formado poroso, que comprende:

5 una resina polimérica orgánica y un material adsorbente de iones inorgánico,

en el que la resina polimérica orgánica es una resina de poliéter sulfona y/o una resina de polisulfona, y es una resina polimérica orgánica que presenta un grupo hidroxilo, y

10 en el que el artículo formado poroso presenta una relación de intensidad de rayos X acumulada relativa de 1 a 10 determinada mediante análisis de plano de una sección transversal cortada del artículo formado utilizando un microanalizador de sonda electrónica, en el que la relación de intensidad de rayos X acumulada relativa es la relación de una intensidad de rayos X acumulada relativa de 95% a una intensidad de rayos X acumulada relativa de 5% en una distribución de concentración de un elemento componente que constituye el material adsorbente de iones inorgánico.

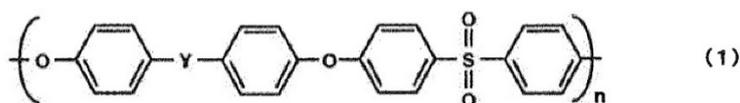
2. Artículo formado poroso según la reivindicación 1, en el que la resina polimérica orgánica presenta un grupo hidroxilo en un extremo de la misma.

20 3. Artículo formado poroso según la reivindicación 1 o 2, en el que la resina polimérica orgánica presenta una composición de grupo hidroxilo terminal de 5 a 100% molar.

4. Artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la resina polimérica orgánica es una resina polimérica orgánica representada mediante la fórmula general (1) siguiente:

25

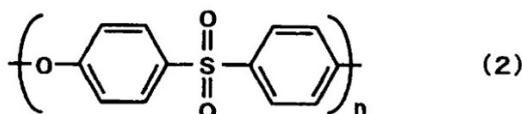
[Fórmula 1]



30 en la que n indica un número entero de 1 o más; Y indica uno seleccionado de entre un enlace directo, O, S, SO₂, CO, C(CH₃)₂, CH(CH₃) y CH₂; y un átomo de hidrógeno del anillo benceno puede sustituirse por un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta 6 a 8 átomos de carbono.

5. Artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la resina polimérica orgánica es una resina de poliéter sulfona representada mediante la fórmula general (2) siguiente:

[Fórmula 2]



35

en la que n indica un número entero de 2 o más; y puede sustituirse un átomo de hidrógeno del anillo de benceno por un grupo alquilo que presenta 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo que presenta 6 a 8 átomos de carbono.

40

6. Artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la resina polimérica orgánica forma una estructura porosa que presenta un poro comunicante; y la resina polimérica orgánica porta un material adsorbente de iones inorgánico sobre una superficie externa y en un interior de la misma.

45 7. Artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo formado poroso presenta una porosidad Pr (%) de 50% a 95%.

8. Artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad de material adsorbente de iones inorgánico portado es de 65 a 95%.

50

9. Artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el artículo formado poroso es un cuerpo esférico que presenta un diámetro de partícula medio de 100 a 2,500 μm.

10. Artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,

55

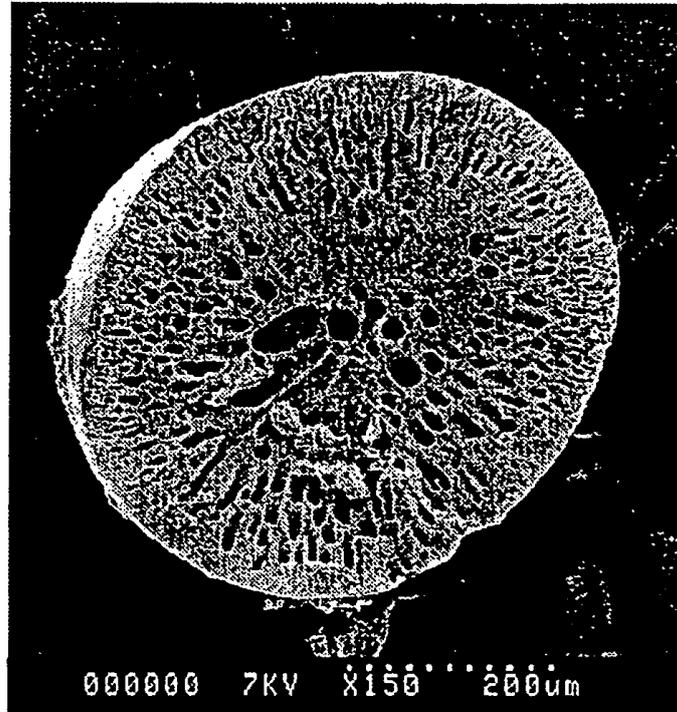
en el que el material adsorbente de iones inorgánico comprende por lo menos un óxido metálico representado

mediante la fórmula (i) siguiente:



- 5 en la que x es 0 a 3, n es 1 a 4, y m es 0 a 6; y M y N son, cada uno un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en Ti, Zr, Sn, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Si, Cr, Co, Ga, Fe, Mn, Ni, V, Ge, Nb y Ta y son diferentes entre sí.
- 10 11. Artículo formado poroso según la reivindicación 10, en el que el óxido metálico es uno o una mezcla de dos o más seleccionados de entre el grupo que consiste en los (a) a (c) siguiente:
- (a) hidrato de óxido de titanio, hidrato de óxido de circonio, hidrato de óxido de estaño, hidrato de óxido de cerio, hidrato de óxido de lantano e hidrato de óxido de itrio;
- 15 (b) un óxido de un metal compuesto de un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en titanio, circonio, estaño, cerio, lantano e itrio con un elemento metálico seleccionado de entre el grupo que consiste en aluminio, silicio y hierro; y
- (c) una alúmina activada.
- 20 12. Artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el material adsorbente de iones inorgánico comprende una alúmina activada impregnada con sulfato de aluminio y/o un carbono activado impregnado con sulfato de aluminio.
- 25 13. Adsorbente que comprende un artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Procedimiento para fabricar un artículo formado poroso según la reivindicación 1, comprendiendo el procedimiento:
- 30 una etapa de molienda y mezcla de molienda y mezcla de un buen disolvente de la resina polimérica orgánica, el material inorgánico adsorbente de iones y un polímero soluble en agua para obtener una suspensión;
- una etapa de disolución de mezcla y disolución de la resina polimérica orgánica en la suspensión para obtener una suspensión para conformación; y
- 35 una etapa de coagulación para coagular la suspensión para conformación en un mal disolvente de la resina polimérica orgánica.
- 40 15. Procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según la reivindicación 14, en el que la etapa de molienda y mezcla se lleva a cabo utilizando un molino de medio agitado.
16. Procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según la reivindicación 14 o 15, en el que el buen disolvente de la resina polimérica orgánica es uno o más seleccionados de entre el grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAC) y N,N-dimetilformamida (DMF).
- 45 17. Procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que el mal disolvente comprende agua.
18. Procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según la reivindicación 17, en el que en la etapa de coagulación, una relación de mezcla de mal disolvente a buen disolvente es 100 a 40% en masa: 0 a 60% en masa.
- 50 19. Procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que la etapa de coagulación comprende una etapa de dispersión de la suspensión para conformación contenida en un recipiente a partir de una boquilla prevista sobre una superficie lateral de un recipiente giratorio para formar así una gotita de líquido.
- 55 20. Procedimiento para fabricar el artículo formado poroso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en el que en la etapa de molienda y mezcla, el polímero soluble en agua se añade de manera que el polímero soluble en agua / (el polímero soluble en agua + la resina polimérica orgánica + el buen disolvente de la resina polimérica orgánica) se encuentre en el intervalo de 0.1% a 40% en masa.
- 60

[Fig. 1]



[Fig. 2]

