



10 FEB

207683

207683

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a una solicitud de Patente de Inven-
ción, por veinte años, para España y sus Posesiones,
por: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MEMBRANAS
PERMSELECTIVAS ASI COMO LA ELECTRODIALIZACION CON SU
EMPLEO", en favor de la r.s. De Nederlandse Centrale
Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk On-
derzoek, de nacionalidad holandesa y residente en
Koningskade 12 - THE HAGUE (Holanda).-

La solicitud se refiere a un procedimiento
para la fabricación de membranas, combinando las pro-
piedades grandemente selectivas del catión y selecti-
vas del anión y una buena conductibilidad eléctrica
con la selectividad extremadamente iónica.

5

Hasta ahora, los esfuerzos hechos para mejo-
rar el rendimiento del proceso de desalación electro-
dialítica, en particular del agua de mar y salmuera,
usando membranas permselectivas, han hallado poca apli-



207683

10 cación en la práctica. Particularmente las membranas
permselectivas positivas que, al electrodializarlas
en soluciones acuosas, principalmente dejan solamen-
te a los aniones pasar a través suyo, no son utiliza-
bles en una cualidad que tiene características satis-
15 factorias durante un largo período de tiempo.

Las membranas de proteína coagulada, en las
que los grupos negativos son triturados o neutraliza-
dos, como, por ejemplo, las membranas de cromogelati-
na, así como las membranas preparadas por la adsorción
20 de protamina o colodión, o de una substancia básica,
es decir, ciertos colorantes de colodión o celulosa
regenerada, tienen un carácter electro-positivo.

Sin embargo, estas membranas catión-selecti-
vas, como producidas hasta ahora, generalmente tienen,
25 por lo menos, una de las siguientes características,
tales como:

1 - Cuando se hace la electrodialización, las
propiedades permselectivas de las membranas disminu-
yen rápidamente por la acción de ciertos electrolitos,
30 presentes en las soluciones o por la acción de agen-
tes, desarrolladas en los electrodos por el proceso
de electrodialización.

2 - La permeabilidad para los aniones de mu-
chas de estas membranas es pequeña y la conductibili-
35 dad solamente ligera.

3 - Las propiedades ion-selectiva y el carác-
ter electro-positivo dependen grandemente de la con-
centración de la sal y tienen valores bajos a una al-
ta concentración de sal.

40 4 - Muchas de estas membranas tienen solamen-
te un carácter electro-positivo en una gama pH limi-



207683

da y pierden esta propiedad e incluso se vuelven electro-negativas cuando se ponen en contacto con soluciones con un pH ligeramente más alto.

45 5 - Muchas de estas membranas tienen vigor insuficiente cuando están húmedas.

6 - Algunas de las membranas conocidas tienen una superficie áspera, que puede afectar adversamente al factor potencia.

50 Se propone también preparar membranas positivas de una capa homogénea de material cambiador del anion, preferentemente con una materia de relleno, tal como tela o fibras plásticas. Estas membranas carecen de suficiente fuerza mecánica y deben conservarse siempre húmedas; por consiguiente, deberán ponerse siempre en contacto con soluciones, lo que causa dificultad para el almacenaje y transporte.

55 Las membranas de un carácter electro-negativo, como, por ejemplo, las membranas de celulosa regenerada oxidada o nitro-celulosa, o de una capa homogénea de materia catión-cambiador, tienen características en parte menos desfavorables que las membranas hasta ahora conocidas de un carácter electro-positivo, pero es difícil producirlas con suficiente resistencia mecánica, de un tamaño suficientemente grande para su aplicación en el aparato técnico.

60 Es objeto del invento, proporcionar métodos para la fabricación de membranas perfeccionadas que tengan mucha resistencia cuando estén mojadas, que posean una gran permeabilidad, ya sea para ciertos cationes o para ciertos aniones, una gran conductibilidad y una gran selectividad, bien sea para los aniones o los cationes, aún cuando estén en contacto con

65

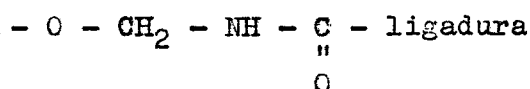
70

207583¹⁰



75 soluciones salinas concentradas y que mantenga sus propiedades ión-selectivas en un amplio campo pH.

De acuerdo con el invento, una membrana de una materia tal como la celulosa, celulosa transparente, celulosa regenerada, amilosa regenerada, alcohol polivinílico y de materias similares hiper-
80 moleculares orgánicas con grupos hidróxilos reactivos es tomada como materia de relleno. Estas membranas son reaccionadas en la forma conocida con una combinación que contiene por lo menos un grupo ácido-amido de metilol. A la membrana se le da entonces un carác-
85 ter ión-selectivo, viendo para ello que esta combinación contiene, además de este grupo que puede reemplazarse fácilmente, por un grupo iónico. En este último caso, dicho grupo deberá ser reemplazado por un grupo iónico como segunda fase del procedimiento. El produc-
90 to de reacción es una membrana con excelentes propiedades ión-selectivas, en el que grupos iónicos están unidos a átomos de carbono de la materia hiper-molecular por una ligadura.



95 La acción de los compuestos de N-metilol sin grupos iónicos sobre la celulosa es conocida y ha sido aplicada para un fin completamente diferente, o sea para mejorar las propiedades de los tejidos de celulo-
sa, que se hace en analogía con los resultados obteni-
100 dos impregnando tejidos con resinas sintéticas. Para este fin se introdujeron preferentemente cadenas de un carácter parafínico, con objeto de dar a los tejidos un carácter más hidrofóbico, disminuyendo de este modo la dilatación en el agua y aumentando la resis-

207683

10



105

tencia de los tejidos en estado húmedo.

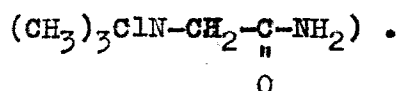
110

Entre otras cosas, los compuestos de metilol de los amidos ácidos en los que, por lo menos, un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono ha sido reemplazado por halógeno o por un grupo trialquilamino o por un grupo dialquilamino o un grupo de ácido sulfónico, han demostrado ser convenientes para la producción de membranas ión-selectivas. Se observa que la introducción de los grupos deseados deberá verificarse en tales condiciones que la membrana misma no se perjudique. Esto impone una limitación en la temperatura de reacción y, dependiendo de la composición de la membrana, también de la naturaleza de la sustancia reactiva.

115

120

Una sustancia particularmente apropiada para la preparación de membranas positivas, de acuerdo con el presente invento, es el compuesto metilol de hidrocioruro de carbamido-metil-trimetil amoniacal.



125

La reacción de un grupo ácido-amido metilol con poliosis hiper-molecular o poli-alcoholes se efectúa por eterificación.

130

Otra sustancia conveniente para este proceso, es el compuesto metilol de cloro-acetamida. Si se quiere producir una membrana con el compuesto así obtenido, el átomo de cloro puede ser reemplazado por un grupo de ácido sulfónico, por ejemplo, por la acción de sulfito potásico. En virtud de este método se obtiene una excelente membrana negativa con buenas propiedades mecánicas y buena conductibilidad, que es resistente a, y selectiva en presencia de soluciones salinas relativa-

135

10

207683



mente fuertes que tengan pH de 3 - 10.

140 Una membrana positiva es obtenida por la acción de la dimetilamina sobre el átomo de cloro del compuesto etéreo antes mencionado, mediante cuya reacción se introduce un grupo de dimetilamina con desprendimiento de HCl. El carácter positivo puede intensificarse aún más por la acción de la metiliodida.

145 El compuesto etéreo es muy estable, de modo que los grupos iónicos no son apreciablemente lavados por completo por la acción del agua, ácido diluido o lejía diluida.

150 Ya con la introducción de 4 ó 5 de tales grupos por 100 unidades monosas en una membrana de celulosa regenerada, se obtienen membranas hiper-selectivas, cuya resistencia eléctrica no es grande. Además, estas membranas son ión-selectivas en un amplio campo pH, debido a la presencia de fuertes grupos iónicos. Estas membranas tienen también buenas propiedades mecánicas.

155 La introducción de un porcentaje mayor de grupos iónicos intensifica aún más el carácter ión-selectivo, que puede ser de importancia si soluciones salinas relativamente fuertes, conteniendo, por ejemplo, más de 1 gramol por litro, tienen que ser electrodi-
160 lizadas.

165 Por sorpresa apareció, por cierto, que las membranas ión-selectivas, producidas en virtud de este proceso, conservaban su selectividad en concentraciones salinas relativamente fuertes del líquido que había de desalarse y de los líquidos de deslavación.

Como norma para la selectividad de una membrana, el potencial de concentración, que ocurre cuando



207883

170 la membrana es puesta entre soluciones de una sal de
diferentes concentraciones en ambos lados de la mem-
brana como división, puede ser calculado. El cálculo
se realiza preferentemente con soluciones de KCl.,
siendo su potencial de difusión prácticamente cero,
de manera que, en presencia de una membrana, la di-
ferencia de potencial medido es casi exclusivamente
175 el resultado de la diferencia en números de transfe-
rencia de aniones y cationes en la membrana. Si la
concentración de una solución de KCl en un lado de
la membrana es diez veces mayor que la del otro la-
do, a 18° C. un potencial de + 58 mV es calculado pa-
180 ra una membrana ideal positiva; el potencial para una
membrana negativa ideal es -58 mV.

Con una membrana en la que se habían introdu-
cido grupos amónicos cuaternarios de una de las mane-
ras arriba mencionadas, y cuyo contenido de nitrógeno
185 ascendía a 0.6 % (capacidad 0.20 m.eq/g), un poten-
cial de concentración de + 55 mV fué medido con el
empleo de 0.001 N KCl este valor ascendió a + 45 mV y
con 0.1 N contra 1 N KCl se elevó todavía a aproxima-
damente + 30 mV, habiendo sido hechas todas las medi-
das con un pH de aproximadamente 6.

190 La selectividad fué incluso, algo mayor con
un pH inferior; disminuye algo con un pH más elevado,
pero un valor de + 37 mV se media todavía con solucio-
nes de 0.01 N KCl contra 0.1 N KCl con un pH de 10.

195 Una membrana de celulosa, en la que se habían
introducido grupos amóniacales cuaternarios, de la
misma manera, y cuyo contenido en nitrógeno se eleva-
ba a 1,3 % aproximadamente, fué aún más selectiva. El
potencial de concentración de esa membrana ascendió a

207883

10



200 + 49 mV cuando 0.01 N KCl se empleó contra 0.1 N KCl;
el potencial de concentración tenía un valor de apro-
ximadamente + 20 mV cuando 0.3 N KCl se empleó contra
3 N KCl.

205 Las membranas en las que se había introducido
aproximadamente 3 % de nitrógeno, demostrarón todavía
ser ión-selectivas con soluciones de equivalentes NaCl
de 3 gramos por litro.

210 La celulosa tiende a dilatarse demasiado fuer-
tamente en agua con un porcentaje muy elevado de gru-
pos iónicos. Esto puede ser compensado introduciendo
simultáneamente un porcentaje de puente-ligaduras no-
iónicas, por ejemplo con formaldehído o con el com-
puesto dimetilol de adipamida.

215 Los valores negativos del mismo orden absolu-
to fueron determinados con membranas en las que se ha-
bían introducido porcentajes correspondientes de fuer-
tes grupos iónicos, del mismo modo que se han descrito
en lo que precede.

220 La conductividad de las membranas tratadas con
arreglo al procedimiento del invento, es algunas veces
menor, en su mayor parte, sin embargo, mayor que la de
las membranas no tratadas, y puede resultar afectada
por la forma en que las puente-ligaduras han sido pues-
tas.

225 También amilosas-membranas pudierón ser trata-
das de modo análogo, así como membranas de polivinilo-
alcohol que se hacen insolubles en agua mediante la
introducción de palancas articuladas en cruz.

230 Si se desea, tanto las propiedades mecánicas
de las membranas como su notable resistencia a subs-
tancias como, por ejemplo, cloro, pueden mejorarse



207883

10

235 aún más colocando también puente-ligaduras entre las cadenas de la materia hiper-molecular que contenga grupos hidróxilos reactivos. De este modo se vió que la resistencia húmeda, así como la resistencia del cloro de las membranas antes mencionadas con grupos cuaternarios, era aumentada por la formación de puente-ligaduras entre las moléculas de celulosa, cuya formación es realizada por medio del compuesto de metilol de la diamida del ácido adipínico.

240 Simultáneamente, la dilatación en el agua se reduce ligeramente por lo tanto, y la conductividad disminuyó en relación con la menor dilatación en el agua.

245 Otra posibilidad para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la solicitud consistente en la aplicación de puente-ligaduras, que contengan, por lo menos, un grupo iónico o, por lo menos, un átomo o grupo atómico, que puede ser reemplazado por un grupo iónico. Así pues, es posible, por ejemplo, reemplazar en la adipamida uno o más átomos de hidrógeno, de los grupos CH_2 por un átomo de halógeno. Empezando, por ejemplo, por alfa-alfa'-dibromina-ácido adipínico-diamida, el correspondiente alfa-alfa' -adipamida-ácido disulfónico es obtenido por la acción del sulfito sódico, cuyo ácido disulfónico de adipamida alfa-alfa' puede convertirse en el correspondiente compuesto de dimetilol por formaldehido; con este último compuesto pueden fácilmente aplicarse puente-ligaduras entre las cadenas de celulosa por reacción del grupo ácido-amido de metilol con grupos hidróxilos reactivos de materia hiper-molecular tal como la celulosa.



207683

Ejemplo I.

265

Se prepara una solución de 152 gramos de hidrocioruro de carbamido-acetil-trimetil-amoniaco de la fórmula $(CH_3)_3Cl \quad N - CH_2 - \underset{\underset{O}{||}}{C} - NH_2$

270

en 150 centímetros cúbicos de agua, con la cual se añaden 75 centímetros cúbicos de una solución acuosa al 40 % de formaldehído en que se han disuelto 6 gramos de K_2CO_3 . Esta mezcla es calentada a 70° C. durante 10 minutos, y posteriormente, diluida con agua en 660 centímetros cúbicos. Finalmente, se agrega ácido oxálico, produciendo un pH de 2.

275

Las membranas de celulosa regenerada que tienen un espesor de 0.12 mm. son impregnadas en este baño a la temperatura del cuarto durante 5 minutos, aproximadamente; se agita el líquido adherente, se secan las membranas y luego son calentadas en el aire a aproximadamente 140° C durante, aproximadamente, 10 minutos.

280

El aumento en peso se eleva a 10 - 12 %

285

Después de este tratamiento, la capacidad era, aproximadamente, de 0.35 m. eq/g de sustancia seca, correspondiente a 1,0 % de nitrógeno.

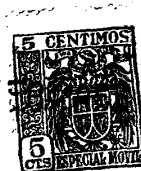
290

El potencial de concentración medido entre una solución de 0,1 N KCl y 0,01 N KCl se elevó a + 53 mV; después de un uso de 250 horas en un aparato de electrodiálisis todavía + 47 mV. La resistencia de la materia así tratada es aproximadamente de 4 ohmios por cm^2 de superficie en una solución de 0,1 N NaCl, medida con una corriente alterna de 50 c/s.

La difusión a través de la membrana, puesta

207883

10

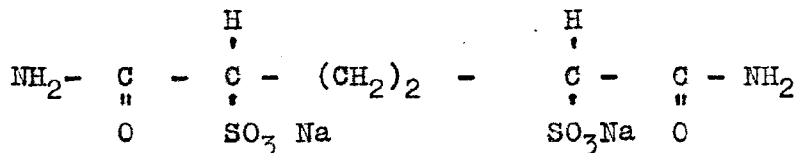


entre una solución de 0,1 N, de NaCl y entre agua as-
 295 cendió a 30×10^{-4} m. eq/cm²/hora solamente. El aumen-
 to en peso de la membrana de aire-seco en agua es 80 %
 por wt. Las membranas son flexibles y mecánicamente lo
 bastante fuertes aún cuando se empleen en la medición
 de células de electrodiálisis, por ejemplo, 100 x 50
 300 cm. sin ningún peligro de rotura.

Si se agrega una cantidad de adipamida dimeti-
 lol al 5 - 10 % al baño impregnado, las puente-ligadu-
 ras entre las moléculas de celulosa se forman y las
 membranas del mismo potencial de concentración se ob-
 305 tienen, con una dilatación ligeramente menor en el
 agua y una resistencia eléctrica poco mayor.

Ejemplo II.

Un baño de impregnación se prepara suspendien-
 do 70 gramos de la sal sódica de ácido disulfónico-
 310 adipamida alfa-alfa'.



en 200 centímetros cúbicos de agua hervida, a lo que
 se agregan 30 gramos de solución acuosa de formol de
 40 % por wt., conteniendo también 2.4 g K₂CO₃. El ba-
 315 ño se mantiene a una temperatura de 60-70° C. durante
 media hora, enfriada y después se añade tanta agua
 que el volumen es de 400 cf. de ácido oxálico que es
 añadido hasta que un pH de 2,5 se consiga.

Del mismo modo que el descrito en el ejemplo
 320 I, la celulosa regenerada es impregnada en este baño
 y posteriormente secada. La capacidad de las membra-

207683



nas así tratadas es 0.37 m. eq. grupos ácidos/ g substancia seca.

325 Cuando la membrana es colocada entre soluciones de 0.1 N KCl y 0.01 N KCl, el potencial de concentración es aproximadamente -50 voltios; cuando la membrana se coloca entre la solución de 0.1 N NaCl y agua pura, la difusión es aproximadamente $17 \cdot 10^{-4}$ m. eq/cm² por hora y la resistencia aproximadamente 8 ohmios por cm²m medida con una membrana presente en una solución de 0.1 N NaCl en agua, y a 50 c/s.

330

Ejemplo III.

335 38 gramos de cloroacetamida se disuelven en 50 centímetros cúbicos de agua hervida y 35 centímetros cúbicos de una solución acuosa al 40 % de formaldehído en que se hayan disuelto 2 gramos de K₂CO₃, se agregan a estas soluciones. Después de la dilución en 1 litro, el pH se ajusta a 7.0 por medio de ácido hidroclicórico. Luego se añaden 10 gramos de ácido oxálico, con lo que el pH disminuye por bajo de 2, dando una buena solución impregnada.

340

345 Esta solución es reactiva con una membrana de celulosa regenerada, durante media hora, a la temperatura de la habitación. Después de que el líquido adherente es eliminado de esta membrana, la membrana se seca en el aire y se calienta a una temperatura de 140° C durante 10 minutos.

350 a.- Una solución acuosa al 30 % de dimetilamina se hace reaccionar con una membrana así tratada a una temperatura de 60° C durante media hora. Después de enjuagar con agua, se seca la membrana en el aire y queda lista para el uso.

Con soluciones de 0.1 N y 0.01 N KCl, el po-



207083

355 tencial de concentración de tal membrana, determina-
do en un pH de 2, 5 y 10 respectivamente, se eleva a
+ 53, + 39 y + 37 mV respectivamente, Si esta membra-
na se somete a un tratamiento ulterior convirtiendo
el grupo amino primeramente en una forma básica en-
jugando con una solución de NaOH al 1 % y enjugando
posteriormente con agua hasta que la membrana esté
360 libre de álcali, y convirtiendo el grupo amino en el
grupo de sal amoniacal cuaternario hirviéndola duran-
te media hora con una solución al 10 % de metilioda
en alcohol, después de lo cual el exceso de metilio-
dida se elimina enjugando con agua, se obtiene una
365 membrana fuertemente positiva que es sumamente ión-
selectiva con concentraciones salinas que contienen
1 g.eq. de sal/L y un pH de aproximadamente 10.

370 B.- De la membrana en la que se ha introduci-
do un grupo metilol-cloro-acetamida en la forma des-
crita en la primera parte de este ejemplo, el cloro
se sustituye por un grupo de ácido sulfónico hirvien-
do con una solución acuosa al 10 % de sulfito sódico
durante media hora. Dicha membrana tiene un potencial
de concentración de aproximadamente -50 mV en un pH
375 de 5.5. cuando está en contacto con soluciones de 0.1
N KCl contra 0.01 N KCl; la resistencia, medida en
una solución que contenga 0.1 m.eq. NaCl/L, es 3.5
Ohmios/cm², cuando es medida con una corriente alter-
na de 50 c/s a una temperatura de 18° C.

380 Ejemplo IV.

45 gramos de hidrocloruro alfa-alfa'-bisdimetilamino-adapida son disueltos en una mezcla de 30 centímetros cúbicos de una solución acuosa al 40 %

207083



385 de formaldehído y 10 centímetros cúbicos de agua. Luego, 40 centímetros cúbicos de NaOH al 30 % son añadidos, pues la formación del compuesto de dimetilol se realiza preferentemente en circunstancias alcalinas.

390 24 gramos de ácido oxálico, conteniendo agua de cristalización, son añadidos después de permanecer media hora a la temperatura de la habitación, después de lo cual el oxalato sódico ácido precipitado es eliminado por medio de la filtración.

395 Una membrana de celulosa regenerada, que tiene un espesor de aproximadamente 0.12 mm. es puesta a remojo en la solución que ha sido diluida en 500 centímetros cúbicos durante media hora. Después, se quita el líquido adherente. Después de secada en el aire la membrana es calentada a 100° C durante media hora.

400 Una membrana que ha sido tratada de este modo, contiene 0.7%.

405 Dicha membrana es grandemente resistente al cloro, tiene buenas propiedades mecánicas (gran resistencia en estado húmedo), y por consiguiente, una larga vida.

Ejemplo V.

410 Una membrana de alcohol polivinílico, impregnada en una solución de compuesto de metilol de hidrocárburo de carbamido-metil-trimetil-amoniaco, según se describe en el ejemplo I, se dilata muy bien en el agua y pierde tanto de sus resistencias, que no sirve para superficies mayores.

415 Puede obtenerse un resultado mejor con alcohol polivinílico de la siguiente manera: 27,6 gramos de hidrocárburo de carbamido-metilo-trimetil-amoniaco

207683



420 y 8,6 gramos de adipamida se disuelven en 50 centímetros cúbicos de agua hervida. A esto se agrega solución de 2 gramos de K_2CO_3 y 24 centímetros cúbicos de solución de formol (40 % por wt de formol), después de lo cual se calienta la solución a 70° C durante 10 minutos.

425 La solución es posteriormente diluida con agua en 120 centímetros cúbicos y acidulada con 1.8 gramos de ácido oxálico y, si es necesario, con tanto HCl que el pH se convierte en 2.0.

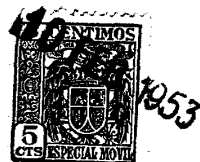
En este baño, se impregna una membrana de un alcohol polivinílico que tiene un espesor de 0,15 mm., se quita el líquido adherente, se seca la membrana y se calienta a 140° C durante 10 minutos.

430 El potencial de concentración de estas membranas se eleva a más de + 50 mV, medido entre soluciones de 0.1 N KCl y 0.01 N KCl, y la resistencia es tan ligera, que no puede observarse ningún calor seguro, sino que se eleva a menos de 1 ohmio/cm². Por 435 otra parte, la difusión es mayor que la de membranas fabricadas con celulosa regenerada.

Ejemplo VI.

440 Una membrana de alcohol o polivinílico, según se describe en el ejemplo V, es impregnada en un baño, preparado como en el ejemplo I, pero a la cual, además han sido añadidos 6 centímetros cúbicos de una solución acuosa de formaldehído, y luego, después de quitar el líquido adherente, se ha secado y calentado a 130° C.

445 Las membranas se dilatan menos en agua que las membranas del ejemplo V, son un poco frágiles en estado seco, pero suficientemente sólidas en el esta-



20783

do húmedo. Los potenciales de concentración son aproximadamente 50 mV, medido entre 0.1 N KCl y 0.01 N KCl; la resistencia medida en una solución de 0.1 N NaCl, es aproximadamente 4 ohmios/cm² y la difusión, medida entre soluciones de 0.1 N NaCl y agua pura, es aproximadamente 20 x 10⁻⁴ m.eq./cm²/hora.

450

Ejemplo VII.

455

Una membrana de amilosa es tratada como se indica en el ejemplo I, En esta forma se obtiene una membrana cuyas propiedades sólo se diferencian ligeramente de las membranas descritas en él. La dilatación en agua es mayor, sin embargo, y menor la resistencia en el estado húmedo.

460

La adición de una cantidad de compuesto de metilol, de adipamida, al baño impregnador da a las membranas una dilatación menos fuerte en el agua y la resistencia en el estado aumenta, por lo tanto.

465

Puede hacerse observar que, además de las propiedades ya mencionadas, estas membranas poseen la favorable propiedad de conservar su actividad durante largo tiempo. Así, la electrodiálisis de diversas soluciones en densidades corrientes de unos pocos m.Amp. a más de 100 m.Amp por cm² fué llevada a cabo sin que se alterasen sensiblemente las propiedades de las membranas.

470

Con electrodiálisis de agua conteniendo sal, con un contenido de NaCl de entre 1,5 y 3 gramos por litro, pueden conseguirse duraciones de más de mil horas de vida a una densidad de vapor de, aproximadamente, 5 m.Amp/cm².

475

Finalmente, puede observarse que también con respecto a los iones polivalentes estas membranas son

207583



1953

480 bien ión-selectivas, y muy aptas, por ejemplo, para la desalación de $MgSO_2$, conteniendo salmuera.

En unos pocos ejemplos de electrodiálisis, realizados con membranas preparadas de acuerdo con el invento, la acción de estas membranas puede explicarse.

485 a. En un aparato ordinario de 3 cámaras, en el que el compartimiento del anodo está separado del compartimiento de la diálisis por una membrana ión-selectiva según el ejemplo I, y el compartimiento del cátodo está separado del compartimiento de la dialisis por
490 una membrana ión-selectiva negativa de acuerdo con el ejemplo II, agua de mar con un contenido de NaCl de 30 g/L es introducida en todas las cámaras.

Por medio de medidas especiales, los productos de la electrolisis que se desarrolla en los electrodos
495 se hacen inocuas.

Si la diferencia en concentración entre el dialisato y los líquidos de enjuague es pequeña, el rendimiento corriente en una densidad corriente de 2.5 m. Amp./cm² se eleva a 70 %, en una densidad corriente de
500 25 m.Amp/cm² aproximadamente 60 %.

Si la concentración de la sal del dialisato, disminuye, el rendimiento corriente se hace menor; con una disminución en la concentración de NaCl del dialisato a 8 gramos por litro, el rendimiento corriente en
505 una densidad corriente de 5 m.Amp./cm² se eleva todavía a 40 % y después una disminución en la concentración de NaCl del dialisato a 0.5 gramos por litro en 5 m.Amp./cm², el rendimiento corriente es todavía 35 %.

B. Con la desalación de agua de salmuera con un contenido salino de 1.7 gramos de NaCl/L en el mismo
510 aparato que se describe bajo A, y la desalación a 0,5

207583



gramos de NaCl/L, en la que las cámaras de enjuague son enjuagadas con el agua de salmuera, el rendimiento medio corriente de todo el proceso de desalación se eleva a 80 % en una densidad corriente de 2.5 m.Amp. Ccm².

515

- - - - -

NOTA.- Descrito suficientemente cuanto precede, sólo resta consignar que lo que se declara como de nueva y propia invención de la entidad solicitante, es lo contenido en las siguientes

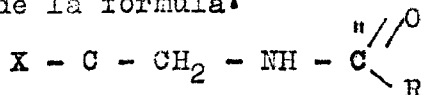
520

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la fabricación de membranas perm-selectivas, así como la electrodialización con su empleo, caracterizado porque las membranas perm-selectivas de sustancias orgánicas hipermoleculares, en las que los átomos de hidrógeno de grupos hidroxilos reactivos han sido, por lo menos, en parte, reemplazados, de la fórmula:

525

530



en la que X representa la sustancia orgánica hipermolecular y un grupo orgánico R, caracterizadas por la presencia de, por lo menos, un grupo iónico en el grupo orgánico R.

535

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, además de en R, también por lo menos un $-\overset{\text{O}}{\text{C}} - NH - CH_2 -$ grupo unido a la sustancia orgánica hiper-molecular con una ligadura de eter, está presente.

540

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque también los puente-ligaduras o las cadenas laterales sin grupos iónicos es-

207383



tán presentes.

545 4.- Procedimiento según las reivindicaciones
precedentes, en el que para la fabricación de membra-
nas de sustancias orgánicas hiper-moleculares, conte-
niendo grupos hidróxidos reactivos, haciendo reaccio-
nar estas membranas con compuestos conteniendo, por
lo menos, un grupo ácido amido metilo α , caracterizado
550 porque, por lo menos, un grupo iónico o grupo funcio-
nal que ha de ser fácilmente reemplazado por un gru-
po iónico, está presente en estos compuestos.

555 5.- Procedimiento según la reivindicación 4,
caracterizado porque los grupos iónicos, así como los
puente-ligaduras en cruz no iónicas son introducidos.

6.- Procedimiento según reivindicaciones 4 y 5
caracterizado porque el hidroclore de carbamido-metil-
trimel-amoniaco es hecho reaccionar con la sustancia
orgánica hiper-molecular.

560 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 4
y 5, caracterizado porque alfa-alfa' -ácido adipamido-
disulfónico es hecho reaccionar con la sustancia or-
gánica hiper-molecular.

565 8.- Procedimiento según las reivindicaciones
anteriores, en el que para electrolizar las solucio-
nes que contienen sal con aplicación de membranas de
sustancias hiper-moleculares, en que los átomos de
hidrógeno de grupos hidróxidos reactivos han sido,
por lo menos en parte, reemplazados, caracterizado
570 porque son reemplazados por $-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}$ grupos, en
los que R representa un grupo orgánico que contiene
por lo menos, un grupo iónico.

9.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE



207583

MEMBRANAS PERMESELECTIVAS ASI COMO LA ELECTRODIALIZA-
CION CON SU EMPLEO".

575.

Todo según queda descrito en la presente memoria, que consta de veinte hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara, con quinientas setenta y cinco líneas.

Madrid, a 10 de febrero de 1.953.

P.A.

C. Araya
EL AGENTE OFICIAL.-