

20 AB



221317

221317

M E M O R I A    D E S C R I P T I V A

que se acompaña a una solicitud de PATENTE DE INVEN-  
CION, por veinte años, para España y sus Posesiones,  
por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEMBRANAS SELEC-  
TIVAMENTE PERMEABLES", en favor de la r.s.Nederlandse  
Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk On-  
derzoek ten behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer,  
de nacionalidad holandesa y residente en Koningskade  
12 - LA HAYA (Holanda).-

-----

Como membranas para la diálisis eléctrica, se  
usaban generalmente en un principio, membranas prácti-  
camente neutras, es decir membranas que permitían esen-  
cialmente en un mismo grado el paso de aniones y ca-  
tiones. La eficiencia Coulomb teóricamente máxima ob-  
tenida era relativamente pequeña.

Por consiguiente, se propuso hacer selectiva-  
mente permeables a los aniones o a los cationes estas  
membranas incorporándoles a ellas grupos polares. Así,  
por ejemplo, se conocen membranas de celulosa o nitro-

5

10



221317

15

celulosa oxidada, membranas de las mismas sustancias en las que han sido absorbidos colorantes básicos, membranas de poliosas que contienen grupos hidroxílicos reactivos, en cuyas poliosas han sido incorporados grupos iónicos como los grupos de ácido sulfónico o los grupos cuaternarios del amonio, membranas de proteína, eventualmente activadas por tratamiento con sales de metales polibásicos, etc.

20

Los materiales iniciales para la producción de dichas membranas tenían siempre una resistividad relativamente baja en soluciones de sales, ya que absorben agua y, en otras palabras, tienen propiedades hidrófilas.

25

Las membranas preparadas de esta manera, tienen generalmente una resistividad suficientemente baja, pero la selectividad no es suficiente, especialmente en las soluciones de sales de una concentración de más del equivalente de un grano por litro.

30

Por otra parte, se ha propuesto producir una membrana condensando sustancias monoméricas en forma de membrana, conteniendo los monómeros iniciales grupos iónicos en cantidad suficiente, La condensación es realizada preferiblemente de modo que la membrana formada tiene un contenido de agua suficiente para no poseer una resistividad demasiado elevada en una solución de sales. Sin embargo, es también posible elegir materiales iniciales tales que la membrana formada tenga un bajo contenido de agua, pero que el producto de condensación sea hidrófilo, de forma que se hinche en el agua y siga así teniendo una suficiente conductividad en una solución de sales; sin embargo, la cohesión del producto de condensación puede no per-

35

40



derse debido al hinchamiento.

221317

45 La condensación de los materiales iniciales sin simultáneamente eliminar de ellos el agua, es una operación difícil si se trata de preparar membranas cuyas superficies sean de más de  $0.5 \text{ m}^2$ , como se necesita en los aparatos industriales.

50 También se conoce el procedimiento de preparar membranas mezclando una sustancia polímera en polvo que contenga grupos iónicos, por ejemplo un cambiador de iones, sobre rodillos de mezcla con un compuesto termoplástico hidrófobo no activo. Las membranas formadas de este modo tienen por regla general suficiente selectividad, pero generalmente su resistividad eléctrica es superior a la deseable, y las propiedades mecánicas dejan a menudo mucho que desear, cuando menos si es elevado el contenido de sustancia activa.

55 Tanto las membranas preparadas mediante condensación de monómeros que contienen grupos iónicos en forma de membrana, como las membranas constituidas por una mezcla de cambiadores de iones en polvo en un compuesto termoplástico no activo, tienen en general, un espesor considerable, por ejemplo de 1 a 60 2 mm. Este gran espesor influye naturalmente, de forma desfavorable, en la resistividad de la membrana.

65 El uso de una hoja hidrófoba no porosa como membrana para diálisis eléctrica no ha sido nunca propuesto, porque una tal membrana, naturalmente, 70 posee una muy pequeña conductividad.

Es fin de la presente invención, crear un sencillo procedimiento para la producción de membranas selectivamente permeables provistas de una mejorada combinación de propiedades, como una baja re-

221317



75 sistividad, un pequeño espesor, una buena resistencia a la tracción y una elevada selectividad incluso en soluciones de sales de una concentración de más de 1 N.

80 Se ha comprobado que introduciendo grupos iónicos con una constante de disociación de por lo menos  $10^{-5}$  en delgadas hojas de material hidrófobo de una longitud y anchura por lo menos 100 veces superiores al espesor en una cantidad de por lo menos 0.20 miliequivalentes por gramo de hoja seca, el material inicial hidrófobo se convierte en un material hidrófilo  
85 debido a la naturaleza hidrófila de estos grupos, absorbiendo dicho material hidrófilo una cantidad de agua, en una solución de sales, suficiente para resultar suficientemente conductor de electricidad.

90 Si la constante de disociación de los grupos iónicos es inferior a  $10^{-5}$  o la cantidad de los grupos iónicos es inferior a 0.20 miliequivalentes por gramo, la selectividad no es suficiente y/o la resistividad de la membrana es demasiado elevada.

95 Una ventaja de este procedimiento es la de que eligiendo una hoja o película de pequeño espesor como material inicial y haciendo que la incorporación de grupos iónicos se verifique de modo que subsistan esencialmente la forma y las propiedades mecánicas de la película, es posible producir membranas muy finas  
100 de un espesor de, por ejemplo, 0.02 a 0.3 mm, lo que no es el caso de los procedimientos conocidos, según los cuales sustancias monoméricas son condensadas en forma de membrana o compuestos polímeros que contienen grupos iónicos, mezclados con una sustancia plástica no activa, son laminados en hojas.  
105

Como películas de material hidrófobo inicia-



221317

110 les pueden mencionarse las de cloruro de polivinilo, copolímeros de cloruro de vinilo, como por ejemplo, los copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno, el caucho clorado, el hidrocioruro de caucho, el polistireno y los copolímeros de estireno, y el polietileno.

115 Los grupos iónicos particularmente adecuados son los grupos sulfónicos, los grupos cuaternarios de amonio, los grupos terciarios de sulfonio, los grupos del guanidinio y los grupos del piridinio.

120 Las membranas obtenidas según el procedimiento, se distingue por su elevada selectividad. La causa de ello es presumiblemente el que estas membranas permiten el paso de iones exclusivamente en aquellos puntos donde han sido introducidos grupos iónicos, de forma que prácticamente no puede verificarse transporte alguno de iones de carga opuesta a través de la membrana.

125 Con las conocidas membranas de permeabilidad selectiva preparadas partiendo de hojas, el material inicial es permeable tanto a los aniones como a los cationes, y se comprueba que es prácticamente imposible impedir el transporte de iones en ambas direcciones mediante la incorporación de grupos iónicos, especialmente en soluciones concentradas. La razón de ello puede ser que siempre quedan puntos donde no está presente un número suficiente de grupos iónicos, de modo que las propiedades eléctricas son determinadas esencialmente por la naturaleza del material inicial hidrófilo que, en sí, no es selectivo.

135 Si con el procedimiento de la invención la cantidad de grupos iónicos incorporados no es sufi-

221317<sup>20</sup>



140           ciente para hacer que la resistividad sea inferior a  
500  $\Omega$  por  $\text{cm}^2$ , en equilibrio con una solución de 0.1  
N Na Cl, la membrana no es adecuada para el uso prác-  
tico.

145           En el procedimiento según la invención, se  
incorporan preferiblemente a la hoja hidrófoba tantos  
grupos iónicos que en una solución de 0.1 N NaCl, la  
resistividad no es superior a 100  $\Omega$  / $\text{cm}^2$ . En muchos  
casos, se comprobó que era posible obtener resistivi-  
dades considerablemente inferiores, incluso de menos  
de 10  $\Omega$  / $\text{cm}^2$ , sin que la selectividad resultara sen-  
siblemente reducida ni la difusión resultara conside-  
150           rablemente aumentada.

155           Las reacciones que se aplican en el procedi-  
miento según la invención para convertir las pelícu-  
las hidrófobas en una membrana hidrófila selectiva-  
mente permeable pueden ser conocidas en sí mismas;  
sin embargo, no se conoce la aplicación de estas reac-  
ciones a una hoja de dicho material, de longitud y  
anchura cuando menos 100 veces superior a su espesor,  
con el fin de obtener membranas de permeabilidad se-  
160           lectiva.

165           Como reacciones que pueden servir para intro-  
ducir grupos iónicos en una película de material po-  
límico hidrófobo pueden, por ejemplo, mencionarse la  
sustitución de átomos de halógeno, especialmente de  
átomos de cloro de polímeros que contienen halógenos  
y que forman película, como el hidrocloruro de caucho,  
el caucho clorado, el cloruro de polivinilo y sus co-  
polímeros, por grupos cuaternarios de amonio o grupos  
de guanidina, grupos terciarios de sulfonio o grupos  
170           sulfónicos, sustitución que puede ser realizada ha-

221317



175

ciendo reaccionar películas de estos polímeros, que contienen cloro con compuestos del grupo que comprenden aminas terciarias, guanidinas, disulfuros orgánicos, ácido sulfúrico o ácido clorosulfónico concentrados.

180

También es posible, sustituir átomos de hidrógeno de polistireno con grupos sulfónicos por tratamiento con ácido sulfúrico concentrado. También es posible incorporar grupos cuaternarios de amonio en una película de polistireno por tratamiento de un estireno clorometilado con trimetil-amina.

185

Cuando se introducen grupos iónicos en una hoja hidrófoba, es a veces posible que las hojas no reaccionen uniformemente en todas su superficie con el agente reactivo que incorpora los grupos iónicos, de forma, que las propiedades locales en una misma membrana y también en distintas membranas, difieren mutuamente.

190

Se ha comprobado que este inconveniente puede ser remediado haciendo reaccionar el agente reactivo disuelto en un disolvente capaz de penetrar en la hoja hidrófoba. La reacción se verifica más uniformemente y de manera reproducible, de forma que pueden prepararse membranas de propiedades previamente elegidas en todas sus superficies.

195

Incluso se ha comprobado que es posible hacer que sigan estos desarrollos reacciones que antes no eran posibles sin el uso de un disolvente orgánico que penetrase en la membrana.

200

El disolvente debería ser preferiblemente polar, es decir tener una elevada constante dieléctrica, o contener una sustancia polar que, así como el disol-



vente que determina la velocidad de la reacción, no participa en la reacción.

205 Por consiguiente, los disolventes que pueden ser usados son esencialmente sustancias orgánicas, como los alcoholes alifáticos y aromáticos, las cetonas, los compuestos halógenos, los compuestos alifáticos o aromáticos del nitrógeno, las amidas carbónicas y similares; los hidrocarburos, como tales, son 210 menos adecuados, pero pueden ser usados en algunos casos, mezclados con una sustancia polar.

Ejemplo I

215 Una película de caucho clorado -de aproximadamente un 60 % en peso de cloro, y que contenía 40 partes en peso de dioctilftalato como plastificante por 100 partes en peso de caucho clorado, película de un espesor de 0.09 mm, cuya resistividad en solución de 0.1 N NaCl es muy elevada- fué tratada con una 220 solución de 25 % de trimetilamina en agua, a 20° C., durante 22  $\frac{1}{2}$  horas. La película era entonces de color moreno oscuro, siendo su capacidad de 0.27 miliequivalentes de grupos iónicos por gramo.

225 La selectividad de la película así tratada entre soluciones de sales de 0.1 y 0.2 N KCl es de más del 80 %.

230 Se comprobó que a la misma temperatura una solución de 25 % de trimetilamina en alcohol (en la cual el caucho clorado se hincha ligeramente) actúa mucho más rápidamente y dá un resultado más uniforme y más susceptible de ser reproducido. Una película de caucho clorado de un espesor de aproximadamente 120  $\mu$  (de la misma composición), fué tratada con una solución de 25 % de trimetilamina en alcohol etílico

20 ABR



221317

235 a 20° C. Después de 24 horas, la resistividad había bajado a  $0.6 \Omega / \text{cm}^2$  en solución de 0.1 N NaCl ; la capacidad era de 2.3 miliequivalentes de grupos iónicos por gramo de sustancia seca. También con esta baja resistividad y elevada capacidad, la membrana obtenida permite solamente el paso de pocos iones en una dirección indeseada; la difusión era de solamente  $18 \times 10^{-6}$  gramo equivalente  $\text{cm}^2$  por hora si la membrana era usada como separación entre una solución de 0.1 N NaCl y agua destilada. La selectividad, medida por el potencial de la membrana entre soluciones de 0.1 y 0.2 N KCl, era de aproximadamente el 85 %.

Si la duración de la acción de la solución es más corta, la resistividad es un poco mayor, pero también la selectividad es algo más elevada.

250

Ejemplo II

Se trató con ácido sulfúrico que contenía un 10 % de trióxido de azufre, a 20° C, durante varios períodos, pliofilm comercial (hidrocloruro de caucho), de un contenido de cloro del 31 %, sin clasificante y de un espesor de 0.064 mm. Las propiedades de las películas color de té eran las siguientes:

255

Tiempo de reacción	Resistividad en solución de 0.1 N NaCl	Selectividad entre 0.1 y 0.2 N KCl.	Capacidad
1 h.	$63 \Omega / \text{cm}^2$	94 %	0.68
1 1/2 h.	$25 \Omega / \text{cm}^2$	86 1/2 %	0.70
2 h.	$16 \Omega / \text{cm}^2$	97 %	0,74
3 1/2 h.	$8 \Omega / \text{cm}^2$	98 1/2 %	0.97

260

La resistividad de una película de misma composición de un espesor de  $45 \mu$  , tratada a 20° C. con el mismo baño, tenía solamente una resistividad de  $2.5 \Omega / \text{cm}^2$  en solución de 0.1 N NaCl en agua después

265



221317

de 3 1/2 horas.

270 La capacidad, después de este tratamiento, era de 1.06 miliequivalentes por gramo de sustancia seca; la selectividad entre 0.1 y 0.2 N KCl era prácticamente del 100 %, entre 0.5 y 1 N KCl de aproximadamente el 85 % y entre 1 y 2 N KCl de aproximadamente el 70 %.

Ejemplo III

275 Una rígida película, de aspecto apergaminado, de cloruro de polivinilo sin plastificante, de un espesor de 0.18 mm, fué puesta en un baño de ácido clorosulfónico durante 3 horas. Después del tratamiento, se introduce en agua esta película enjuagándola con ácido de concentración progresivamente menor, y por  
280 fin con agua pura (la película se desintegra si es colocada directamente en agua pura). La película saturada de agua es flexible y de color dorado-moreno; es selectivamente permeable como membrana entre 1 y  
285 2 N KCl y tiene una resistividad de  $170 \Omega / \text{cm}^2$ .

Ejemplo IV

290 Una película de sarán (un copolímero de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno), de un espesor de 0.055 mm fué tratada con una solución de amida de sodio en amonio líquido a  $-50^{\circ} \text{C}$ . durante  
295 3 horas; luego el amonio fué gradualmente evaporado y el exceso de amida de sodio fué descompuesto con agua. La membrana obtenida era muy oscura y tenía un contenido de grupos iónicos de 0.33 miliequivalente por gramo de sustancia seca y poseía buenas propiedades de permeabilidad selectiva, pero una resistividad  
295 relativamente elevada de aproximadamente  $300 \Omega / \text{cm}^2$ .



221317

Ejemplo V

300 Una solución de trimetilamina en agua no ac-  
túa o actúa apenas sobre sarán. Después de 100 horas,  
una película de sarán de  $65 \mu$ , tratada con una solu-  
ción de 25 % de trimetilamina en acetona tenía una  
resistividad en solución de 0.1 N NaCl de solamente  
4  $\Omega$  /cm<sup>2</sup>. Por este tratamiento, el espesor aumenta  
305 a unas  $200 \mu$  y se obtiene una membrana negra; la ca-  
pacidad es de aproximadamente 0.7 miliequivalentes de  
sustancia seca. La resistencia mecánica es buena, la  
selectividad, determinada entre 0.1 y 0.2 N KCl, es  
de esencialmente el 100 %; entre 1 y 2 N KCl, es aún  
del 80 % aproximadamente.

310

Ejemplo VI

Una película de caucho de cloro de un espesor  
de aproximadamente  $125 \mu$  fué tratada con una solución  
del 10 % de sulfuro de dimetilo en alcohol bencílico  
a temperatura ambiente. Después de 24 horas, la resis-  
315 tividad, medida en solución de 0.1 NaCl, era aun de  
450  $\Omega$  /cm<sup>2</sup>; después de 40 horas era de aproximadamen-  
te 100  $\Omega$  /cm<sup>2</sup> y después de 70 horas de aproximada-  
mente 30  $\Omega$  /cm<sup>2</sup>.

Ejemplo VII

320

Una hoja de cloruro de polivinilo de un espe-  
sor de  $115 \mu$  fué tratada con una solución de 50 % de  
pentametil-guanidina en acetona a unos 20° C. durante  
24 horas. La resistividad de la hoja bajó a unos 11  $\Omega$   
/cm<sup>2</sup> en 0.1 N NaCl; la hoja siguió fuerte y era tam-  
425 bién selectiva de aniones a una elevada concentración.

Si la reacción es realizada con una solución  
de 25 % de pentametil-guanidina en acetona, la acción  
se verifica algo más rápidamente; la resistividad de



221317

430 la membrana es entonces de solamente  $7 \Omega$  /cm<sup>2</sup> después de un tratamiento de 24 horas.

Ejemplo VIII

435 El sulfuro de dimetilo, que es prácticamente insoluble en agua, tiene, mezclado con 25 % de acetona en la que es fácilmente soluble, una acción muy suave sobre una película de cloruro de polivinilo.

440 Después de un tratamiento de unas 30 horas a unos 20° C. de una hoja comercial de cloruro de polivinilo de un espesor de 115  $\mu$  con esta solución, la resistividad, medida en una solución de 0.1 N NaCl, había bajado desde esencialmente  $\infty$  hasta aproximadamente  $40 \Omega$  /cm<sup>2</sup>; después de 45 horas, a cerca de  $10 \Omega$  /cm<sup>2</sup>. El color de la película es blanco, el espesor es ligeramente inferior y la resistencia sigue esencialmente inalterada.

445 - - - - -

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:

450 REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparación de membranas selectivamente permeables, partiendo de hojas cuya longitud y anchura son cuando menos 100 veces su espesor, caracterizado por el hecho de incorporarse grupos iónicos de una constante de disociación de por lo menos  $10^{-5}$  en hojas de material hidrófobo en una cantidad de por lo menos 0.2 miligramos de equivalente por gramo de hoja seca.

460 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de incorporarse una canti-



221317

dad de grupos iónicos tal, que la resistividad de la hoja tratada en solución de 0.1 NaCl no es superior a  $100 \Omega / \text{cm}^2$ .

465

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado por el hecho de tratarse con una solución de óleum en ácido sulfúrico, una hoja de hidrocloreuro de caucho.

470

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado por el hecho de tratarse con ácido clorosulfónico una hoja de cloruro de polivinilo.

475

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los grupos iónicos son incorporados a la hoja haciendo que un agente reactivo capaz de penetrar en la hoja hidrófoba, actúe sobre ésta.

480

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que el disolvente usado es material polar o contiene material polar.

485

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de tratarse con una solución de pentametil-guanidina en acetona una hoja de cloruro de polivinilo.

490

8.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de tratarse con una solución de trimetil-amina en alcohol etílico una hoja de caucho clorado.

9.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de tratarse con una solución de trimetil-amina en acetona una hoja de un copolímero de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1,

20 AB

221317

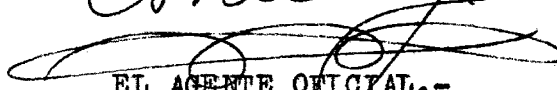


495            caracterizado por el hecho de que en una hoja de  
sustancia polímera que contiene átomos de cloro, los  
átomos de cloro son sustituidos por grupos cuaternarios de amonio, grupos terciarios de sulfonio o grupos de guanidinio por tratamiento con una amina terciaria, un disulfuro orgánico o una guanidina.

500            11.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEMBRANAS SELECTIVAMENTE PERMEABLES".

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

Madrid, a 20 de abril de 1.955

P.A. *C. Marañón*  
  
EL AGENTE OFICIAL.-