

P - 13.275

22 1875

A 10724

Case U. S. 431.273

18 MAY 1955

221 875

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



1955

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de ROHM & HAAS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 222 West Washington Square, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE MEMBRANAS ANIONICAS PERMO-SELECTIVAS".

-----

Este invento se refiere a membranas permo-selectivas que contienen resinas de intercambio de aniones, a la preparación de tales membranas y al uso de las membranas en procedimientos electrolíticos.



221 875

Un objeto de este invento es proporcionar películas o membranas de partículas unidas de resinas de intercambio aniónico, cuyas películas son permo-selectivas particularmente adaptadas para uso en aquellos procedimientos electrolíticos en los que se produce cloro. Un objeto es proporcionar películas de intercambio de iones que son permo-selectivas en cuanto a partículas portadoras de una carga eléctrica negativa y que, por consiguiente, permiten el paso de aniones a través de las películas pero al mismo tiempo impiden el paso de cantidades no deseables de cationes. Otro objeto es proporcionar películas físicamente fuertes, autosoportadoras, y que pueden ser convenientemente manejadas y que pueden estar adheridas a elementos estructurales, y que permanecen intactas cuando son alternativamente humedecidas y secadas y que también son extraordinariamente resistentes a la acción química de ácidos, bases y sales, así como de las soluciones fuertemente oxidantes.

De acuerdo con este invento se proporciona una membrana aniónica permo-selectivas compuesta de partículas separadas de una o más resinas insolubles, infusibles, de intercambio de aniones, uniforme e íntimamente dispersadas en una substancia aglomerante constituida por uno o más polímeros de perhaloetileno.

Los polímeros de perhaloetileno que son empleados son bien conocidos. Están disponibles en el comercio y han sido descritos, por ejemplo, en las Patentes norteamericanas 2.393.967 y 2.600.202. Son polímeros de trifluor-cloro-



221875

etileno o tetrafluor-etileno y son corrientemente vendidos  
bajo las marcas de fábrica "Kel-F", "Halocarbon" y "Teflon".  
Los pesos moleculares de los polímeros pueden variar tan  
ampliamente que algunos de los polímeros son aceites mien-  
5 tras que otros són sólidos. Puesto que los productos de este  
invento son necesariamente sólidos, es esencial que el agente  
de aglomeración que une las partículas de las resinas de  
intercambio de aniones sea sólido. Sin embargo, en la pre-  
paración de las membranas por amasado se recomienda que  
10 esté presente algo de polímero líquido para facilitar la  
dispersión de la resina de intercambio iónico en el políme-  
ro sólido, incluso aunque una parte o la totalidad del acei-  
te más volátil puede separarse de la película durante o  
después de la fabricación.

15 Es mucho más fácil dispersar las resinas de  
intercambio de iones en polímeros de trifluor-cloro-etileno  
que en polímeros de tetrafluor-etileno, y en consecuencia es  
preferible, con mucho, emplear el primero. El coste de las  
membranas es mucho más reducido y la facilidad de fabricar-  
20 las se aumenta considerablemente cuando se mezclan otras  
resinas termoplásticas con los compuestos fluorados. El polie-  
tileno, el cloruro de polivinilo y los copolímeros del clo-  
ruro de vinilo y del cloruro de vinilideno han sido emplea-  
dos satisfactoriamente para este propósito. Tales membranas  
25 son menos resistentes a los efectos destructivos de los anó-  
litos encontrados en la electrólisis de haluros de metal  
alcalino, por ejemplo, que las membranas que contienen sola-



mente los polímeros fluorados. Pero son mucho más resistentes que las fabricadas con polietileno o resinas vinílicas solamente y su resistencia aumenta con la cantidad de polímero fluorado.

5                    Se pueden hacer membranas cuyos aglomerantes contengan mezclas en todas proporciones de polietileno o resinas vinílicas con los polímeros fluorados. Basta la presencia de un solo 10% de un polímero fluorado en un aglomerante que por otra parte contenga polietileno o resina vinílica para  
10                    aumentar la resistencia química de la membrana resultante. Sin embargo, para los efectos prácticos por lo menos un 25% del aglomerante debe ser polímero fluorado; y es realmente preferible que una cantidad predominante del polímero fluorado esté presente en los aglomerantes de las membranas permeo-selectivas.  
15                    Igualmente se pueden usar mezclas de polímeros de trifluorocloro-etileno y polímeros de tetrafluor-etileno, así como copolímeros de trifluor-cloro-etileno y tetrafluor-etileno, tal como se describe, por ejemplo, en la Patente norteamericana 2.662.072.

20                    Las resinas de intercambio de aniones que se añaden a las membranas de este invento pueden ser de tipo debilmente básico, en las que los grupos funcionales de adsorción de aniones son grupos aminos primarios, secundarios o terciarios, o pueden ser de tipo fuertemente básico, en las que los  
25                    grupos funcionales de adsorción de aniones son grupos de amonio cuaternario. Las resinas de ambos tipos son de fácil adquisición en el comercio. Entre las resinas debilmente básicas se inclu-



18  
221875

5 y en las descritas en las Patentes norteamericanas 2.106.486, 2.151.883, 2.223.930, 2.251.234, 2.259.169, 2.285.750, 2.341.907, 2.354.671, 2.354.672, 2.356.141, 2.336.008, 2.388.235, 2.402.384 y 2.591.574. Entre las resinas fuertemente básicas se incluyen las descritas en las Patentes norteamericanas 2.540.985, 2.591.573 y 2.614.099. En realidad es preferible emplear resinas de intercambio de aniones fuertemente básicas, particularmente las descritas en la Patente norteamericana 2.591.573.

10                   Todas estas resinas se caracterizan por ser insolubles e infusibles y ser capaces de sorber desde fluidos aniones. Las resinas pueden ser de forma de partículas irregulares, como resultados de trituración, o estar en forma de esferoides. Aunque el tamaño de las partículas puede variar dentro de límites razonables, es decididamente  
15                   preferible que sean pequeñas. Todas las partículas deben suficientemente pequeñas para pasar a través de un tamiz de número 50 (normas americanas) y preferiblemente a través de un tamiz de número 100 (normas americanas). La cantidad  
20                   de resina contenida en la membrana es un factor importante, puesto que las propiedades físicas, tales como densidad y porosidad, así como las propiedades electroquímicas, tales como permo-selectividad y velocidad de emigración de los aniones a través de la película, dependen de las proporcio-  
25                   nes de resina y aglomerante en la película. La porosidad, filtración y fragilidad de la película aumentan cuando se aumenta la cantidad de resina, lo mismo que la velocidad de emigración de los aniones a través de la película. Otra



18  
221875

consideración es el hecho de que las películas de resinas se hinchan en contacto con las soluciones acuosas y la relación entre la resina y el agente aglomerante debe ser tal que la película no se rompa cuando la resina se hinche. Lo esencial es que la membrana contenga la cantidad máxima de resina que se pueda ligar por el agente de trabazón en una película que es algo flexible, tenaz y capaz de ser alternativamente humedecida y seca sin ruptura. Ordinariamente la resina constituye del 40% aproximadamente al 80% aproximadamente del peso total de la película seca.

Los métodos más convenientes para fabricar las membranas de este invento son corrientemente los que se acostumbra a usar en la preparación de hojas de goma o plásticos. Así por ejemplo, la resina y el aglomerante se mezclan y se trabajan mecánicamente en caliente en un triturador de rodillos y la película se separa luego del rodillo. De otro modo, el aglomerante puede ser en primer lugar formado como bandas en el molino de rodillos y luego ser añadidas las partículas de resina al aglomerante y completamente incorporadas en él.

Las membranas se pueden fabricar por expulsión de una mezcla íntima de resina y aglomerante o por compresión en moldes. También se puede formar una película por corte en rebanadas partiéndola de un bloque de una mezcla de resina y aglomerante. Se pueden emplear otros métodos de formación de hojas y este invento, que consiste en películas aniónicas, permeo-selectivas nuevas y duraderas, y el método de usarlas, no se limita a la técnica particular mecánica u operación por la que se



18

221875

forma la películas. Las irregularidades de las películas se pueden quitar por presión de las películas entre planchas calientes. Lo esencial es que la resina de intercambio de aniones esté dispersada por igual a través de toda la película y que las partículas de resina se extiendan contiguamente a través de todo el espesor de la película. Aunque no se estima necesario, se puede emplear un elemento de soporte tal como un tejido de sarán, fibras de vidrio, o tela, para reforzar la membrana, si se desea.

Aquí la palabra "película" se usa en el sentido aceptado como sinónima de "hoja" o "film" o "membrana" o "diafragma" y significa una delgada capa de sustancia. Las películas que tienen espesores de unos 0,254 mm a 2,54 mm son muy satisfactorias para la mayor parte de las aplicaciones industriales y son preferibles.

Las membranas permo-selectivas individuales que se describen aquí son muy adecuadas para uso en los procedimientos electrolíticos en que se forman halógenos en el ánodo. Por ejemplo, un método de obtención de bases y halógenos particularmente hidróxido sódico y cloro - comprende el paso de una corriente eléctrica continua a través de una célula electrolítica que se divide en un compartimento anódico, un compartimento catódico y un compartimento **central** por medio de una membrana permo-selectiva catódica contigua al cátodo y una membrana permo-selectiva anódica contigua al ánodo. En principio, el anólito y el católito pueden ser cualquier solución de iones, pero ordinariamente el anólito es una solu-



221875

ción ácida mientras que el católito es una solución de una base. En el compartimento central hay una solución de la sal que ha de ser electrolizada. Durante el procedimiento los iones metálicos emigran a través de la membrana catódica al compartimento catódico donde se forma una base, mientras que los iones de halógeno emigran a través de la membrana permo-selectiva aniónica al compartimento anódico, en el que se produce halógeno libre. El anólito se hace cada vez más corrosivo para la membrana aniónica y las membranas conocidas hasta ahora se desgastan gradualmente hasta el punto en que ya no pueden seguir funcionando como barreras permo-selectivas.

También las membranas permo-selectivas aniónicas conocidas hasta ahora fallan del mismo modo cuando se emplean adyacentes al ánodo en una celda de varios compartimentos que se usa para la desionización electrolítica de aguas salobres o agua del mar y que contiene varias membranas catódicas y aniónicas distribuidas alternativamente a través de la célula.

Los productos de este invento tienen mucha más duración en tales condiciones anódicas que las antiguas membranas permo-selectivas y tienen una duración en servicio varias veces mayor. Por consiguiente, su uso contribuye considerablemente a la economía y eficiencia de las soluciones de electrolización de los cloruros, bromuros y yoduros solubles de metales -particularmente de los metales alcalinos.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar



18 M  
221875

la preparación y uso de los productos de este invento.

EJEMPLO I

Un polímero de trifluor-cloro-etileno (Halo-  
carbón) fué llevado a la forma de bandas en un molino para  
5 caucho, calentado a 160° C. Luego se añadió durante un periodo de unos dos minutos un peso igual de partículas de una resina disponible en el comercio de intercambio de aniones. Esta resina era de amino cuaternario fuertemente básica, obtenida por reacción de trimetil-amina con un copolímero  
10 clorometilado de estireno y divinil-benceno, según el procedimiento de la Patente norteamericana nº 2.591.573, y las partículas eran de tamaño suficiente para pasar todas a través de un tamiz de número 100 (normas americanas). La combinación de la resina y el aglomerante fué trabajada durante 4 minutos,  
15 después de lo cual fué quitada de los rodillos. La hoja resultante que aparecía uniforme fué luego prensada durante 3 minutos a 143,3° C a una presión de 984,2 Kg/cm<sup>2</sup>. La membrana resultante fué lisa y plana y tenía un espesor de 0,9147 mm.

La membrana permo-selectiva así preparada fué  
20 montada en una celda electrolítica contiguamente a un ánodo de platino. Una membrana permo-selectiva catiónica con 70% en peso de un copolímero sulfonado de estireno y divinil-benceno dispersado en un aglomerante de polietileno fué instalada contiguamente a un cátodo de acero inoxidable. Así la cel-  
25 da quedó dividida en tres compartimentos por medio de dos mem-



221875

branas. Una solución acuosa al 20% de cloruro de sodio fué  
introducida en el compartimento central a régimen suficien-  
te para mantener un suministro de iones bien en exceso del  
número emigrante del compartimento. El católito inicial  
5 fué una solución al 5% de hidróxido sódico y después se añá-  
dió agua al compartimento catódico en proporción suficiente  
para mantener una concentración en él del 20 al 30% de  
hidróxido sódico. El anólito inicial fué una solución al  
10% de cloruro de hidrógeno y durante la electrólisis se  
10 añadió agua cuando fué necesario para mantener el nivel ori-  
ginal. La densidad de corriente se mantuvo a 8-10 amperios  
por decímetro cuadrado y la temperatura en el interior de  
la celda varió desde unos 50° a unos 60° C. En estas con-  
diciones se liberaron aproximadamente 3 pesos gramo-equi-  
15 valente de cloro cada hora por 9 decímetros cuadrados  
de la membrana aniónica.

El mismo procedimiento fué llevado a cabo en  
otra celda que solo difería de la primera en que la mem-  
brana perm-selectiva aniónica adyacente al ánodo estaba  
20 fabricada por dispersión de la misma resina de intercambio  
de aniones con grupo amonio cuaternario en un aglomerante  
de polietileno. La resina mencionada y el aglomerante es-  
tuvieron presentes en la relación de 70 : 30. En repetidas  
pruebas en estas condiciones, las membranas aniónicas hechas  
25 con el aglomerante de poli-trifluor-cloro-etileno tuvieron  
una vida de servicio de por lo menos cinco veces la de las  
membranas hechas con polietileno.



221875

EJEMPLO 2

Se fabricó una membrana permo-selectiva por dispersión de la misma resina de intercambio de aniones empleada en el Ejemplo 1 en una mezcla de 30% de poli-tetra-  
5 fluor-etileno y 70% de polietileno. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que la temperatura de amasado fué de 104 °C. Después del amasado, la hoja fué prensada durante 3 minutos a unas 121 °C a una presión de  
10 984,2 Kg/cm<sup>2</sup>. La membrana resultante contenía un 50% de la resina y un 50% del aglomerante mezclado. Era lisa, plana, de aspecto uniforme y tenía un espesor de unos 1,016 mm.

Esta membrana, al ser probada en el procedimiento electrolítico descrito en el ejemplo precedente, tuvo una duración de aproximadamente dos veces la de la membrana que contenía la misma resina de intercambio de aniones  
15 dispersada en un aglomerante de polietileno.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 20 de Mayo de 1954, bajo el número 431.273, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley sobre Propiedad Industrial.  
20



26 A

=oOo= N O T A =oOo=

221075

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1º. - Mejoras introducidas en la fabricación de membranas aniónicas permo-selectivas especialmente adaptadas para su uso en procesos electrolíticos en que un halógeno es puesto en libertad electrolíticamente en un ánodo en una celda electrolítica, caracterizadas porque las mismas se componen de partículas separadas de una o más resinas insolubles, de intercambio de aniones, íntima y uniformemente dispersadas a través de un aglomerante compuesto de uno o más polímeros de perhaloetileno.

15 2º. - Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales dichos polímeros son trifluor-cloro-etileno y/o tetrafluor-etileno.

20 3º. - Mejoras según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, según las cuales se mezclan otras resinas termoplásticas con dichos polímeros en el aglomerante.

4º. - Mejoras introducidas en la fabrica-



221875

ción de membranas aniónicas permo-selectivas.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 26 AGO 1955

P. A.

Alberto de Elzabide  
Por Poder.