

25 SEP. 1969  
PATENTE DE INVENCION



SC 3197

358491

## Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la obtención  
de membranas cambiadoras de iones".

.==.==.==.

*Solicitante:* RHONE-POULENC S.A., entidad francesa, residente en  
22, Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

.==.==.==.

5. La presente invención se refiere, a título de productos industriales nuevos, a membranas cambiadoras de iones homogéneas que comprenden un polímero o copolímero de cloruro de vinilo que contenga átomos de nitrógeno terciario enlazados entre sí

25 SEP 1964

- 2 -

por cuaternización por medio de un dihalogenuro de alquilo o de aralquilo.

- Durante mucho tiempo, se ha propuesto preparar membranas cambiadoras de iones por dispersión
5. de un cambiador de iones en forma de partículas en un polímero que sirva de soporte. Estas membranas, conocidas bajo el nombre de membrana heterogeneas, tiene numerosos inconvenientes que resultan de su estructura. Es en efecto, difícil de dispersar el cambiador de iones de manera uniforme en la matriz de
10. polímero; esto tiene como consecuencia al crear en la membrana zonas con fuerte concentración de grupos cambiadores de iones y zonas de pequeña concentración de estos miembros grupos, de donde nacen, durante la utilización de la membrana, heterogeneidades de adsorción de los iones que engendran molestias y tensiones importantes. Por otra parte, la conductividad eléctrica de estas membranas es relativamente pequeña.
15. Para paliar estos inconvenientes se ha propuesto fabricar membranas cambiadoras de iones homogeneas en las que los grupos cambiadores de iones están contenidos en el polímero filmógeno. Este fin se alcanza polimerizando o copolimerizando un monó-
20. mero que contenga un grupo cambiador de iones (ácido p.vinilbenceno sulfónico por ejemplo), o un grupo susceptible de transformarse en grupo cambiador de iones por los procedimientos usuales (p. clorometil-
25. estireno por ejemplo).
30. Generalmente, para comunicar a la membra-

POOR  
QUALITY



1968

- na propiedades mecánicas suficientes, se añaden a los monómeros utilizados un monómero di- o polivinílico (divinilbenceno), destinado a crear por reticulación redes tridimensionales de unión, distintas de las cadenas del polímero que constituyen la membrana. En razón a su rigidez estas membranas son igualmente objeto de tensiones internas, principalmente en estado seco, lo que provoca grietas o resquebrajaduras de la materia.
- 5.
10. Se ha propuesto también (patente americana 3.004.909) preparar membranas cambiadoras de iones por colada de soluciones homogéneas en un cosolvente de un polímero o copolímero filmógeno (copolímeros de cloruro de vinilo/acrilonitrilo) y de un polielectrolito (polímero de cloruro de vinilbenciltrimetilamonio por ejemplo).
15. Sin embargo, la solución retenida no es satisfactoria porque, el polielectrolito, no enlazado al polímero filmógeno, puede ser arrastrado progresivamente de la membrana en el transcurso de su utilización.
20. Se ha encontrado, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, que se obtiene membranas cambiadoras de iones que presentan a la vez excelentes propiedades mecánicas y una gran flexibilidad, y no permiten el arrastre del polielectrolito, cuando se forma una película partir de una solución de un copolímero injertado de un polímero o copolímero del cloruro de vinilo y de un monómero vinilaromático que contenga un átomo de nitrógeno terciario intranuclear o yuxtenuclear, o de una solu-
- 25.
- 30.

POOR  
QUALITY



- ción de un polímero o copolímero de cloruro de vinilo y de un polímero de un monómero vinilaromático que contenga un átomo de nitrógeno terciario intra o yuxtannuclear, después que se trata la película obtenida por un dihalogenuro de alquilo o de aralquilo y, eventualmente por un agente de cuaternización monofuncional.
- 5.

- En las membranas obtenidas, el dihalogenuro de alquilo o de aralquilo aporta al polímero una estructura tridimensional suficiente para asegurar el polielectrolito la insolubilidad en agua, sin hacer perder sin embargo, su flexibilidad a la membrana.
- 10.

- Los polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo utilizados para fabricar las membranas según la invención pueden obtenerse por los medios habituales de polimerización. Una clase particularmente preferida de polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo está constituida por los polímeros o copolímeros obtenidos por polimerización a baja temperatura, es decir a temperatura inferior a 20°C, como los polímeros descritos en la patente francesa 1.320.834. Cuando se utilizan copolímeros de cloruro de vinilo, se eligen aquellos que contengan una proporción preponderante de cloruro de vinilo y, preferentemente, una proporción molar de por lo menos el 80% de cloruro de vinilo. Como comonómero que puede asociarse al cloruro de vinilo, se puede citar el cloruro de vinilideno y acrilonitrilo. Aunque se pueden utilizar polímeros y copolímeros de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1968

5. cloruro de vinilo de peso molecular variable, las propiedades mecánicas de las membranas obtenidas y su resistencia frente a los medios alcalinos quedan mejoradas por el uso de polímeros de peso molecular medio comprendido entre 80.000 y 300.000 y preferentemente entre 150.000 y 260.000 son los más convenientes.

10. Como monómero vinilaromático que contenga un átomo de nitrógeno terciario intranuclear, se pueden citar las vinilpiridinas (vinil-2, vinil-4 piridina) y las alquilvinilpiridinas (vinil-2 metil-5 piridina). Los monómeros vinilaromáticos con átomos de nitrógeno yuxtannucleares se eligen entre los N,N-dialquil amino estirenos. Se pueden citar principalmente el p.(N,N-dimetil amino) estireno.

15. Cuando se utiliza como materia filmógena un copolímero injertado de cloruro de vinilo y de monómero vinilaromático nitrogenado, el contenido del copolímero en monómero nitrógenado puede variar entre amplios límites. Así, pues contener del 20% al 80% en peso de cloruro de vinilo y del 80% al 20% en peso de monómero vilaromático nitrogenado y preferentemente del 40% al 60% en peso. Un tipo preferido de polímero injertado es el que resulta del injerto de una vinilpiridina sobre un polímero o copolímero de cloruro de vinilo por los medios conocidos.

20. Así se pueden utilizar copolímeros injertados obtenidos por injerto químico por medio de un compuesto generador de radicales libres como los pe-

25.

30.



25 SEP. 1962

5. róxidos orgánicos o el azobis-isobutironitrilo incorporado al polímero base, o por injerto radioquímico resultante del contacto del polímero base (sometido previamente a la acción de radiaciones ionizantes) con una vinilpiridina.

10. Cuando se utiliza para la fabricación de la membrana una mezcla de un polímero o copolímero de cloruro de vinilo y de un polímero del monómero vinilaromático nitrogenado, la proporción de cada uno de los constituyentes de la mezcla puede variar igualmente entre amplios límites. Así, la proporción de polímero derivado del monómero vinilaromático ni trogenado puede variar entre el 20% y el 80% en peso y preferentemente entre el 40% y el 60%. Las men branas según la invención se obtienen por los proce dimientos usuales de colada de soluciones de políme ro injertado o de mezcla de los polímeros en disol ventos comunes miscibles. Como disolvente se puede citar principalmente la piridina, la dimetilformami da, la dimetilacetamida, el dimetilsulfóxido, el te trahidrofurano, la ciclohexanona, la gamma-butiro- lactona.
- 15.
- 20.

25. En lugar de realizar la membrana por colada de una película sobre un soporte, se la puede obtener por remojo de una tela tejida o no tejida de fibras naturales (algodón) o sintéticas (poliamidas, poliésteres) en una solución del copolímero injertado o de la mezcla de los polímeros. Se obtienen entonces unas membranas reforzadas que poseen excelentes propiedades mecánicas y más especialmente una
- 30.

POOR  
QUALITY



25 SEP. 1968

excelente resistencia al desgarrado.

- Las soluciones de polímeros de cloruro de vinilo y de polímero vinilaromático nitrogenado se preparan generalmente por disolución de cada uno de los polímeros en un disolvente común. En el caso de polímeros de N,N-dialquil-amino-estirenos, la solución puede obtenerse también por disolución del polímero o copolímero de cloruro de vinilo en una solución orgánica de N,N-dialquil-amino-estireno, y después polimerización térmica de este último. La membrana así obtenida se trata con ayuda de un dihalogenuro de alquilo o de aralquilo como el dicloro-1,3 propano, el dicloro-1,4 butano, el dibromo-1,3 propano, el dibromo-1,4 butano, el dicloro-1,4 butano-2, el bis (clorometil)-1,4 benceno o dicloro-p-xileno, el bis (bromometil)-1,4 benceno. Aunque el tratamiento de la membrana por el dihalogenuro de alquilo o de aralquilo puede conducirse de forma que se asegura una cuaternización total de los átomos de nitrógeno terciario, es preferible no efectuar más que una cuaternización parcial por el agente dicuaternizante y completarla por una cuaternización con ayuda de un agente de cuaternización monofuncional como los halogenuros o sulfatos de alquilo o aralquilo: cloruros, yoduros o bromuros de metilo, etilo, n-propilo, bencilo ó ciclohexilo, sulfatos de dimetilo o de dietilo. Una clase preferente de agentes cuaternizantes monofuncionales está constituida por halogenuros o sulfatos de alquilo, cicloalquilo o aralquilo en los que el radical alqui
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

25 SEP



- lo presenta un número de átomos de carbono de por lo menos 6. Se puede citar principalmente el cloruro de dodecilo, el cloruro de hexadecilo, el cloruro de para-dodecilibenceno. Estos agentes cuaternizan
5. tes ejercen sobre el material que compone la membrana una acción de plastificación que permite comunicarla una cierta flexibilidad. Regulando convenientemente el grado de cuaternización para cada uno de los agentes cuaternizantes, se obtienen membranas
10. que presentan una amplia gama de propiedades mecánicas y de cambio de iones.

- El tratamiento de la membrana con la ayuda del agentes cuaternizante se hace por simple remojo de la membrana en una solución del agentes cuaternizante en cantidad suficiente para obtener el grado de cuaternización deseado. Como disolvente del agente cuaternizante se eligen disolventes que ejerzan sobre el ( o los) polímeros que constituyen la membrana una acción de inchado; se puede citar principalmente el metanol, el benceno, la acetona o sus mezclas. Las condiciones de este tratamiento y también la elección del disolvente pueden variar según la naturaleza del ó de los polímeros y del ó de los agentes cuaternizantes.
- 15.
- 20.

25. Los ejemplos siguientes dados a título no limitativo, ilustran la invención y muestran como puede ponerse en práctica.

EJEMPLO 1

30. Se introducen 5g de cloruro de polivinilo de índice de viscosidad APHOR 420  $\text{cm}^3/\text{g}$  y de peso

**POOR  
QUALITY**



SEP. 1968

- molecular medio 240.000 obtenido por polimerización de cloruro de vinilo a una temperatura de 2°C, y que contiene 5% de peróxido de lauroilo, en 700 cm<sup>3</sup> de una solución acuosa al 2,5% de vinil-4 piridina mantenida a 70°C. Después de dos horas de contacto se separa el polímero por filtración y se lava por agitación durante 48 horas en 500 cm<sup>3</sup> de metanol a 20°C. Después de secar, se obtienen 10 g de copolímero injertado cloruro de polivinilo/vinil-4 piridina. La ganancia de peso es del 100%.
- 5.
- 10.

Se disuelve el copolímero obtenido en 24 cm<sup>3</sup> de piridina a 60°C. Se obtiene una solución al 5% de copolímero.

- Se introduce en esta solución 0,1 g de cloruro de paradodecibencilo bajo agitación. La solución se filtra a continuación bajo presión, después se desgasifica el filtrado bajo vacío.
- 15.

- Por colada de la solución sobre una placa de vidrio de 20x20 cm se obtienen después de secar a temperatura inferior a 50°C una película flexible y transparente que se desprende fácilmente del soporte y cuyo espesor corresponde a un peso seco de 10 mg/cm<sup>2</sup>.
- 20.

- La película así obtenida se sumerge en 200 cm<sup>3</sup> de una solución al 2% en peso de dicloruro de paraxilileno en metanol. Después de 4 días de contacto, se comprueba que el 12% de los átomos de nitrógeno presentes están cuaternizados.
- 25.

- La película se sumerge entonces en una solución acetónica al 30% de cloruro de paradodecil-
- 30.



benceno y el conjunto se lleva a la temperatura de reflujo de la acetona durante 8 horas, se comprueba que un número de átomos suplementario que representa el 10% de los átomos de nitrógeno de la película

5. se ha cuaternizado.

La película se trata aún durante 8 horas con una solución de yoduro de metilo al 10% en metanol.

10. La película obtenida de esta forma constituye una membrana cambiadora de iones que contiene 3% en peso de nitrógeno y cuya resistencia eléctrica de sustitución es de  $1,1 \Omega \text{cm}^2$  en una solución acuosa de cloruro de potasio 0,5 N.

#### EJEMPLO 2

15. Se ha fabricado una membrana cuyo espesor corresponde a un peso de  $5 \text{mg/cm}^2$  operando como en el ejemplo 1, pero omitiendo la cuaternización con el cloruro de paradodecibencilo. La resistencia eléctrica de sustitución de la membrana es de 0,3

20.  $\Omega \text{cm}^2$ .

#### EJEMPLO 3

25. Se sumerge en la solución piridínica de copolímero injertado cloruro de polivinilo/vinil-4 piridina, una tela de cañamazo de politereftalato de etilen glicol cuya anchura de malla es de 1 mm, después se la deja gotear hasta que deja de estar pegajosa; se sumerge de nuevo la tela en la solución piridínica y se la deja gotear. Se repite la operación 2 veces dejando gotear la tela suspendida cada

30. vez por una arista diferente. Se obtiene una película



- la soportada que contiene 2,5 g de copolímero seco por gramo de tela, sobre la cual se efectúan las mismas operaciones de cuaternización que en el ejemplo 1. Se obtiene así una membrana cambiadora de iones que presenta una resistencia al desgarrado mejorada.
- 5.

EJEMPLO 4

- Se prepara una solución al 5% en peso de cloruro de polivinilo, de peso molecular medio 90.000 y al 5% en peso de paradimetilaminoestireno en ciclohexanona, se filtra bajo presión, y se desgasifica bajo vacío.
- 10.

- Se prepara una película por colada de esta solución sobre una placa de vidrio de 20 x 20 cm, se deja secar 2 horas a temperatura ambiente, después se coloca el conjunto en estufa a 70°C durante 12 horas. Cuando se termina el secado, se separa la película del soporte de vidrio y se sumerge durante 4 días a temperatura ambiente en una solución metanólica al 2% de dicloruro de p-xileno. De esta forma se cuaternizan el 50% de los átomos de nitrógeno contenidos en la película. Esta última se sumerge a continuación durante 8 horas a temperatura ambiente en una solución metanólica al 10% de yoduro de metilo.
- 15.
- 20.
- 25.
- Se obtiene así una membrana que contiene 2,5% en peso de nitrógeno y cuya resistencia eléctrica de sustitución es de  $5 \Omega \text{cm}^2$  en una solución acuosa 0,5 N de cloruro de potasio para un espesor correspondiente a un peso de  $10 \text{ mg/cm}^2$ .

30. Para una membrana cuyo espesor correspon-



de a un peso de  $3 \text{ mg/cm}^2$  la resistencia eléctrica de sustitución es de  $0,6 \Omega \text{ cm}^2$ .

EJEMPLO 5

5. Se prepara poli-dimetilaminoestireno por adición de una traza de yodo a  $100 \text{ cm}^3$  de una solución al 5% de p-dimetil-aminoestireno en diclorometano y manteniendo la masa reaccional 12 horas a temperatura ambiente, bajo atmósfera de nitrógeno. Se elimina a continuación el diclorometano bajo vacío,
10. después se recoge el residuo obtenido con  $150 \text{ cm}^3$  de metanol hirviendo. Se enfría y aísla el poli-p-dimetilaminoestireno por filtración.
15. Para preparar una película, se disuelven sucesivamente en ciclohexanona cloruro de polivinilo de peso molecular medio 90.000 y poli-p-dimetilaminoestireno obtenido anteriormente de forma que se obtenga una solución que contenga un 5% en peso de cada uno de los polímeros. La solución obtenida se homogeneiza por agitación, se filtra bajo presión
20. y se desgasifica. Se cucla a continuación la solución obtenida sobre el soporte de vidrio utilizado en los ejemplos anteriores, se deja secar durante 12 horas a temperatura ambiente. La película se separa entonces del soporte y se sumerge durante 4 días
25. a temperatura ordinaria en una solución metanólica al 2% de dicloruro de p-xilileno. Se cuaterniza así el 50% de los átomos de nitrógeno contenidos en la película. Esta última se sumerge a continuación durante 8 horas en una solución metanólica al 10%
30. de yoduro de metilo mantenido a temperatura ambien-

POOR  
QUALITY



5. te. Se obtiene una membrana cuya resistencia eléctrica de sustitución es de  $3 \Omega \text{ cm}^2$  medida en una solución acuosa 0,5 N de cloruro de potasio para una película cuyo espesor corresponde a un peso de  $10 \text{ mg/cm}^2$ .

Para una película cuyo espesor corresponde a un peso de  $3 \text{ mg/cm}^2$ , la resistencia eléctrica de sustitución medida en las mismas condiciones es de  $0,7 \Omega \text{ cm}^2$ .

10. EJEMPLO 6

Se prepara una solución ciclohexánica como en el ejemplo 5, pero que no contenga más que un 2,5% en peso de cada una de los polímeros y se prepara una membrana reforzada por una tela cruzada de politereftalato de etilen glicol como en el ejemplo 4.

15. EJEMPLO 7

Se prepara una membrana cambiadora de iones como en el ejemplo 5 pero a partir de una solución ciclohexánica al 3% de cada uno de los dos polímeros, el cloruro de polivinilo utilizado en el ejemplo 5 fué reemplazada por un polímero de peso molecular medio 240.000. La membrana obtenida presenta una resistencia a desgarrado superior a la de la membrana obtenida en el ejemplo 5. Presenta una resistencia eléctrica de sustitución de  $3 \Omega \text{ cm}^2$ . Su selectividad cambiadora medida entre dos soluciones acuosa de cloruro potásico respectivamente de 0,8 y 0,4 M es del 93%.

30. NOTA

POOR  
QUALITY



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Francia con fecha y número siguientes: 25 de Septiembre de 1967, N<sup>o</sup> PV. 122.152; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre:
5. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MEMBRANAS CAMBIADORA DE IONES"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1.- Procedimiento para la obtención de membranas cambiadoras de iones, caracterizado porque comprende formar una película a partir de una solución de un polímero o un copolímero injertado, de un polímero o copolímero de cloruro de vinilo y de un monómero vinilo aromático que contenga un átomo de nitrógeno terciario intranuclear o yuxtannuclear,
20. tratar la película obtenida con un agente dicuaternizante tal como un dihalogenuro de alquilo o aralquilo hasta que la mayor parte de los átomos de nitrógeno terciarios se hayan cuaternizado y finalmente
25. tratar la película con un agente cuaternizante monofuncional tal como halogenuros o sulfatos de alquilo, aralquilo y ciclohexilo para completar la
- 30.



25 SEP. 1968

cuaternización de los átomos de nitrógeno terciarios.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero o copolímero de cloruro de vinilo tiene un peso molecular medio comprendido entre 80.000 y 300.000 y preferentemente entre 150.000 y 260.000.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero vinilaromático nitrogenado es una vinilpiridina, tal como vinil-4 piridina, o un N,N-dialquilaminoestireno, tal como el p-dimetilaminoestireno.

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el dihalogenuro de aralquilo es el p-diclorometilbenceno.

5.- Procedimiento para la obtención de membranas cambiadoras de iones; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

20. Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

25 SEP. 1968

RHONE-POULENC S.A.

L. GOMEZ ACEBO Y MOYET  
Firmado: F. Hernández Ruiz

POOR  
QUALITY