

371960

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION N.º C.  
CLASE C-08  
SUBCLASE E

PATENTE DE INVENCION

SC 3411.

37196024



*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento de preparación de copolímeros no injertados de alcohol vinílico y de monómero vinílico.

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

La presente invención se refiere a nuevas membranas cambiadoras de aniones a base de copolímeros de alcohol vinílico y de monómeros vinílicos nitrogenados.

Tiene por objeto proporcionar membranas cambiadoras de aniones en las que los lugares iónicos están reparti-

5.

374060

- 2 -



24 SEP 1949

dos de forma homogénea, y fijados de un modo sólido y durable.

Igualmente tiene por objeto proporcionar membranas que tienen una reducida resistencia eléctrica, utilizables en los dispositivos electroquímicos tales como los acumuladores de electricidad y las pilas de combustible. Todavía tiene por objeto proporcionar membranas que poseen a la vez una débil resistencia eléctrica y una permselectividad elevada, las cuales son utilizables en los dispositivos de electrodiálisis.

5.

10.

La presente invención se refiere a nuevos materiales susceptibles de constituir membranas que responden a estos objetos. Los materiales son esencialmente a base de un copolímero no injertado de alcohol vinílico y de monómero vinílico que comprende al menos un átomo de nitrógeno terciario, reticulado por los enlaces de fórmula:

15.



en la que R representa un radical hidrocarbonado que puede eventualmente unirse además a otros átomos de nitrógeno del copolímero.

20.

A continuación se designará el monómero vinílico con átomo de nitrógeno terciario por la expresión monómero nitrogenado.

25.

La preparación de copolímero alcohol vinílico-monómero nitrogenado reticulado por enlaces de fórmula (I) se efectúa por una reticulación cuaternizante de un copolímero alcohol vinílico-monómero nitrogenado, por medio de un agente policuaternizante.

30.

Por agente policuaternizante se entiende un compuesto

3  
371960 28 SEP 1960



químico susceptible de cuaternizar al menos dos átomos de nitrógeno terciario.

5. El copolímero alcohol vinílico-monómero nitrogenado de partida se prepara prácticamente por saponificación, según cualquier procedimiento conocido de por sí, de un copolímero éster vinílico-monómero nitrogenado. Procedimientos de saponización susceptibles de utilizarse se describen en las patentes inglesas 607.911, 634.140, 1.057.898, 1.095.204 1.095.327 y francesa 1.120.921. La saponificación puede ser
10. total ó parcial; preferentemente se saponifica mas del 90 % de los motivos ésteres.

La proporción numérica de los motivos polimerizados monómero nitrogenado/hidroxietileno, está generalmente comprendida entre 0,02 y 0,5 preferentemente, entre 0,04 y 0,25.

15. La preparación del copolímero éster vinílico-monómero nitrogenado se efectúa igualmente por todo procedimiento conocido de por sí, por ejemplo por los procedimientos de copolimerización descritos en las patentes francesas 1.120.921, 1.177.509 y 1.215.655.

20. La naturaleza del éster vinílico que entra en la preparación del copolímero éster vinílico-monómero nitrogenado no es crítica. Como éster vinílico utilizable, se puede citar, a título no limitativo, el formiato, el acetato, el propionato, el butirato, el isobutirato, el miristato, el palmitato, el estearato, el ciclohexanoato, el benzoato, los toluatos, los naftoatos, los canfolatos, el cloroacetato.
25. Sin embargo se utiliza habitualmente el acetato.

30. Los monómeros nitrogenados utilizables son generalmente, pero no exclusivamente, monómeros de los cuales al menos uno de los átomos de carbono portadores del doble enlace

371960

27 SEP. 1960



- vinílico, lleva un radical cíclico con átomo de nitrógeno terciario intra-, yuxta, ó extra-nuclear. Entre los monómeros con átomo de nitrógeno terciario intra-nuclear, es preciso citar especialmente los vinyl-2 y vinyl-4 piririna y sus derivados por sustitución. Entre los monómeros con átomo de nitrógeno terciario yuxta-nuclear, es preciso citar especialmente los N,N- dialcoholaminovinilbencenos y sus derivados por sustitución. Entre los monómeros con nitrógeno terciario extra-nuclear, es preciso citar especialmente los (N,N-dialcohol)- aminoalcohol-p.vinilbencenos y sus derivados por sustitución.

- Después de estas operaciones de copolimerización y de saponificación interviene la fase de reticulación cuaternizante del copolímero alcohol vinílico-monómero nitrogenado por medio del agente policuaternizante, pudiendo intervenir la puesta en forma de película de los materiales tratados con miras a la preparación de membranas antes o preferentemente después de la saponificación, pero de cualquier forma antes del final de la reticulación cuaternizante.

- Los agentes policuaternizantes utilizados son principalmente derivados polihalogenados de alcanos, cicloalcanos ó arilalcanos, especialmente dihalogenuros de alcoholeno, cicloalcoholeno o arilalcoholenos, y polímeros polihalogenados.

- A título no limitativo se puede citar el dicloro-1,3 propano, el dibromo-1,3 propano, el bicloro-1,4 butano, el dibromo-1,4 butano, el diyodo-1,4 butano, el dicloro-1,4 buteno-2, los bis (clorometil) bencenos, bis (clorometil) toluenos, bis(clorometil) xilenos y la poliepiclorhidrina.

- La reticulación cuaternizante se efectúa por puesta en contacto, a una temperatura comprendida entre 10 y 100°C,

- 5 -  
371960



- preferentemente entre 25 y 70°C, del agente policuaternizante con el copolímero alcohol vinílico-monómero nitrogenado, o sea por vía externa, estando el agente policuaternizante en estado de solución y el copolímero en estado sólido, o
5. bien por vía interna, habiendo sido mezclado el agente policuaternizante con el copolímero antes de la reacción.

- Los disolventes utilizados eventualmente durante la reticulación cuaternizante, son disolventes capaces de disolver el agente policuaternizante ó, igualmente, capaces de hinchar ó disolver el copolímero tratado. Como disolventes convenientes, se pueden citar, a título no limitativo, el agua, los alcoholes, tales como el etanol, el propanol, el isopropanol, el isobutanol, el terc-butanol, los disolventes polares apróticos, tales como dimetilsulfóxido, dimetilformamida.
- 10.
- 15.

- La puesta en forma de película de los materiales puestos en práctica para la preparación de las membranas según la invención, puede tener lugar por cualquier procedimiento conocido de por sí, especialmente por extrusión, calandrado, prensado ó según un procedimiento preferido, por vertido de solución.
- 20.

- Los productos ó membranas así obtenidos por reticulación cuaternizante de copolímeros alcohol vinílico-monómero nitrogenado pueden además ser sometidos a una cuaternización simple por medio de un agente monocuaternizante, principalmente con el fin de cuaternizar la mayor parte posible, preferentemente la totalidad de los átomos de nitrógeno terciario inicialmente puestos en juego.
- 25.

- Preferentemente, esta cuaternización simple interviene después de la reticulación cuaternizante; sin embargo
- 30.

371960

24 95



no se excluya efectuar una cuaternización parcial, sin reticulación, antes de la fase de reticulación cuaternizante.

Como agentes monocuaternizantes se utilizan principalmente ésteres de ácidos minerales, preferentemente halogenuros y sulfatos de alcohol, cicloalcohol ó aralcohol.

5.

Los agentes monocuaternizantes en los que el radical alcohol, cicloalcohol o aralcohol contiene a lo sumo 14 átomos de carbono, son particularmente convenientes. Especialmente se pueden citar los cloruros, bromuros, yoduros de metilo, de etilo, de propilo, de bencilo, de ciclohexilo, los sulfatos de dimetilo ó de dietilo. Igualmente convienen los derivados halogenados que comprenden otras funciones químicas, como por ejemplo el cloracetaldehído y el bromacetaldehído.

10.

La técnica operatoria utilizada para la cuaternización simple, es análoga a la utilizada para la reticulación cuaternizante.

15.

Los productos o membranas obtenidos después de una de las operaciones anteriormente descritas, ya sea de reticulación cuaternizante, o bien de cuaternización simple, pueden además ser sometidos a una acetalización parcial ó total por medio de un aldehído a temperaturas comprendidas entre 0 y 100°C, preferentemente entre 30 y 80°C.

20.

A título de aldehídos utilizables, se pueden citar los aldehídos alifáticos ó aromáticos que contienen 1 a 16 átomos de carbono, tales como por ejemplo el formaldehído, el acetaldehído, el propanal, los butanales, el benzaldehído, el furfural; los dialdehídos alifáticos o aromáticos, tales como el glicoxal, el malonaldehído, el succinaldehído, el adipaldehído, el tereftaldehído, el isoftaldehído, el bis (p.formil) difenileno; polialdehídos tales como el policrotonaldehído;

30.

371960

28 SEP 1960



aldehidos halogenados, tales como el cloracetaldehidos, el bromacetaldehido.

5. El aldehido se utiliza en concentraci3n superior al 0,05 %, y preferentemente comprendido entre 0,5 y 5 % en un disolvente del aldehido.

10. Como disolventes convenientes se pueden citar especialmente el agua, los alcoholes tales como metanol, etanol, isopropanol, los hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno, los hidrocarburos clorados tales como diclorometano, dicloroetano.

15. Resulta además ventajoso efectuar la acetalizaci3n en presencia de un ácido mineral u orgánico fuerte, tal como ácidos clorhídrico, sulfúrico, percl3rico, persulfúrico, fórmico, alcohilarilsulfónico en cantidad comprendida generalmente entre 0,05 y 2 equivalentes ácido para un litro de medio líquido acetalizante. Igualmente se pueden utilizar resinas cambiadoras de cationes en forma ácida.

20. Todavía se pueden modificar los productos que comprenden agrupamientos hidroxilos tales como los preparados en una cualquiera de las etapas reaccionales ya descritas, por medio de una deshidrataci3n térmica, en condiciones similares a las conocidas para los alcoholes polivinílicos.

25. Con el fin de apreciar las cualidades de las membranas preparadas, se han efectuado las medidas siguientes:

30. a) Resistencia eléctrica de sustituci3n: se denomina resistencia eléctrica de sustituci3n para una superficie de membrana dada, la variaci3n de resistencia eléctrica de una vena líquida, cuando se sustituye la membrana en una porci3n de líquido de igual espesor y de igual superficie que la membrana, en posici3n perpendicular al eje de la vena.

371960

28 SEP 1969



En el caso presente esta resistencia de sustitución se mide en una solución acuosa de KCl 0,6 M; se expresa en ohm.cm<sup>2</sup>.

5. b) Permeselectividad: se trata de la aptitud de la membrana para dejar pasar sólo los aniones con exclusión de los cationes. Esta permeselectividad se deduce por el cálculo a partir de la medida de la fuerza electromotriz E que existe entre dos soluciones acuosas de KCl respectivamente 0,4 M y 0,8 M separadas por la membrana considerada, la cual ha sido previamente saturada por una solución acuosa 0,6 M de KCl.
- 10.

La fórmula que da la permeselectividad en porcentaje es:

15. 
$$P = \frac{\bar{t}^+ - t^+}{100 - t^+}$$

en la que  $t^+$  es el número de transporte de Cl<sup>-</sup> en una solución acuosa de KCl 0,6 M y  $\bar{t}^+$  el número de transporte de Cl<sup>-</sup> en la membrana.

20. 
$$\bar{t}^+ \text{ está dada por la fórmula: } \bar{t}^+ = \frac{E + E_0}{2 E_0}$$

en la que  $E_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$

con R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

25. F = constante de Faraday (96.489 culombios por equivalente gramo.

a<sub>1</sub> = actividad del electrolito en el compartimiento más concentrado (calculada a partir de la concentración del electrolito y del coeficiente de actividad).

30. a<sub>2</sub> = actividad del electrolito en el compartimiento menos concentrado.

371960



28 SEP 1963

- c) Resistencia a la rotura: se mide según la norma EN AFNOR Q 0314 relativa a los ensayos de papeles y cartones. Una membrana fijada sobre un bastidor-soporte que deja una superficie libre de  $10 \text{ cm}^2$ , es sometida a la acción de una presión hidráulica por mediación de una membrana de caucho.
5. Se mide la presión hidráulica (en bares) después de la rotura, así como la flecha en mm de la membrana incurvada, en el momento de la ruptura.
- d) Transferencia de agua (medida solamente para el ejemplo 35). Se mide la cantidad de agua que ha emigrado a través de una membrana colocada en una cuba dividida por la membrana en dos compartimientos, uno que contiene agua pura y otro que contiene una solución acuosa 1,2 M de KCl. Esta transferencia de agua se expresa en  $\text{mm}^3$  por hora, por  $\text{cm}^2$  de membrana y para una diferencia de concentración de 1 mol/litro entre las dos soluciones.
10. Los ejemplos siguientes dados a título no limitativo, ilustran la invención y muestran como puede llevarse a cabo.
15. Para obtener los materiales de base que sirven para la realización de los productos y membranas según la invención, se preparan cuatro copolímeros de alcohol vinílico y de vinil-4 piririna, designados respectivamente por las letras A, B, C y D.
20. a) Preparación del copolímero A.
25. A  $200 \text{ cm}^3$  de una mezcla de volúmenes iguales de agua y de terc-butanol, llevada a  $60^\circ\text{C}$ , se añaden bajo agitación y en atmósfera de nitrógeno 43 g de acetato de vinilo y 5,2 g de vinil-4 piririna recientemente destilada. Después de media hora se añaden 2 g de iniciador de polimerización
- 30.

- 10 -  
371960



- (azobisisobutirónitrilo) y después al cabo de 15 horas se añaden 1 g de iniciador y 5,2 g de vinil-4 piririna. Se mantiene el calentamiento y la agitación durante 17 horas. Se añade a la masa reaccional un litro de agua; se evapora el terc-butanol. Se filtra el precipitado, se le lava mediante un litro de agua; se seca bajo 20 mm de mercurio y a 60°C. Se obtiene así un copolímero acetato de vinilo-vinilpiririna con un rendimiento del 77% en peso, con relación al conjunto de los monómeros inicialmente puestos en práctica.
- 5.
10. Este copolímero es saponificado de la manera siguiente:
- Una solución de 20 g de copolímero en 280 cm<sup>3</sup> de metanol se vierte en 10 minutos en una solución a 60°C de 2,4 g de KOH en 60 cm<sup>3</sup> de metanol. Se mantiene la agitación y la temperatura durante 5 horas. Se filtra el precipitado, se le lava en el isopropanol y se le seca.
- 15.
- El copolímero A así obtenido, comprende 1,4 % en peso de nitrógeno y posee una viscosidad reducida de 88 cm<sup>3</sup>/g, siendo medida esta viscosidad a 25°C en solución a 5 g/litro en dimetilsulfoxido (DMSO).
- 20.
- b) Preparación del copolímero B.
- A 200 cm<sup>3</sup> de una mezcla de volúmenes iguales de agua y de terc-butanol llevada a 60°C, se añaden bajo agitación y en atmósfera de nitrógeno 43 g de acetato de vinilo y 5,2 g de vinil-4 piririna recientemente destilada. Después de una media hora, se añaden 2 g de iniciador de polimerización (azobisisobutirónitrilo) y después al cabo de 1,5 horas se añade progresivamente en una hora una solución de 1 g de iniciador y 5,2 g de vinil-4 piririna, en 45 cm<sup>3</sup> de terc-butanol. Se mantiene el calentamiento y la agitación durante 17 horas
- 25.
- 30.

374060



minutos. Se añade a la masa reaccional un litro de agua; se evapora el terc-butanol. Se filtra el precipitado, se le lava con un litro de agua; se seca como anteriormente. De este modo se obtiene un copolímero acetato de vinilo-vinilpiririna, con un rendimiento del 79 % en peso con respecto al conjunto de los monómeros inicialmente puestos en práctica. Este copolímero es saponificado de la manera siguiente:

Una solución de 20 g de copolímero en 280 cm<sup>3</sup> de metanol se vierte en 10 minutos en una solución a 60°C de 2,4 g de KOH en 60 cm<sup>3</sup> de metanol. Se mantiene la agitación y la temperatura durante 5 horas. Se añaden 200 cm<sup>3</sup> de isopropanol. Se filtra el precipitado, se le lava en isopropanol. Se seca. Se obtiene un copolímero B que comprende 1,8 % en peso de nitrógeno y que tiene una viscosidad reducida medida como anteriormente igual a 65 cm<sup>3</sup>/g.

c) Preparación del copolímero C.

A 200 cm<sup>3</sup> de una mezcla de volúmenes iguales de agua y de terc-butanol llevada a 60°C, se añaden bajo la agitación y en atmósfera de nitrógeno 43 g de acetato de vinilo y 5,2 g de vinil-4 piririna recientemente destilada. Después de una media hora se añade 1 g de iniciador de polimerización (azobisisobutironitrilo) y después, al cabo de 3 horas, se añaden progresivamente en una hora una solución de 2 g de iniciador y 5,2 g de vinil-4 piririna en 45 cm<sup>3</sup> de terc-butanol. Se mantiene el calentamiento y la agitación durante 16 horas. Se añade a la masa reaccional un litro de agua; se evapora el terc-butanol. Se filtra el precipitado, se le lava con un litro de agua; se seca. Se obtiene así un copolímero acetato de vinilo-vinilpiririna, con un rendimiento del 85 % en peso, con respecto al conjunto de los monómeros inicialmente pue-

371960



tos en práctica.

Este copolímero se saponifica de la manera siguiente:

5. Una solución de 20 g de copolímero en 280 cm<sup>3</sup> de metanol, se vierte en 10 minutos, en una solución a 60°C de 2,4 g de KOH en 60 cm<sup>3</sup> de metanol. Se mantiene la temperatura y la agitación durante 5 horas. Se añaden 300 cm<sup>3</sup> de isopropanol. Se filtra, se lava y se seca. Se obtiene un copolímero C que comprende 2,1 % en peso de nitrógeno y que tiene una viscosidad reducida, medida como anteriormente, igual a 64 cm<sup>3</sup>/g.

10.

d) Preparación del copolímero D.

15. A 200 cm<sup>3</sup> de una mezcla de volúmenes iguales de agua y de terc-butanol, llevada a 60°C, se añaden bajo agitación y en atmósfera de nitrógeno 43 g de acetato de vinilo y 15,6 g de vinil-4 piririna recientemente destilada. Después de una media hora, se añaden 3 g de iniciador de polimerización (azobisisobutironitrilo). Se mantiene el calentamiento y la agitación durante 20 horas. Se añade a la masa reaccional un litro de agua, se evapora el terc-butanol. Se filtra el precipitado, se le lava mediante un litro de agua; se seca. Se obtiene así un copolímero acetato de vinilo-vinilpiririna con un rendimiento del 89 % con respecto a los monómeros inicialmente puestos en práctica.

20.

25. Este copolímero se saponifica de la manera siguiente:

25.

30. Una solución de 20 g de copolímero en 280 cm<sup>3</sup> de metanol se vierte en 10 minutos en una solución a 60°C de 2,4 g de KOH en 60 cm<sup>3</sup> de metanol. Se mantiene la temperatura y la agitación durante 5 horas. Se añaden 350 cm<sup>3</sup> de isopropanol.

30.

37-13-60

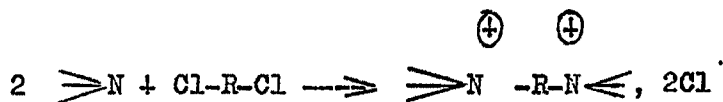
27 SEP. 1969



Se filtra, se lava y se seca. Se obtiene un copolímero D que comprende 2,8 % en peso de nitrógeno y que tiene una viscosidad reducida, medida como anteriormente, igual a 64 cm<sup>3</sup>/g.

EJEMPLOS 1 a 3

5. Estos ejemplos refieren la preparación según una misma técnica de tres membranas diferentes, a partir respectivamente de los copolímeros B, C y D. Se disuelven por una parte 2 g de copolímero en 10 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfoxido a 75°C y por otra de dimetil-1,4 bis (clorometil)-2,5 benceno en 5 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfoxido a 25°C aproximadamente. La cantidad de dicloruro puesta en práctica es igual a la cantidad estequiométrica calculada según la reacción:



15. Se mezclan las dos soluciones así preparadas y se mantiene la agitación durante 5 minutos a 25°C aproximadamente. El conjunto se vierte sobre una placa de vidrio de dimensiones 10 cm x 10 cm. Se lleva a la estufa a 70°C durante 48 horas. Después del enfriamiento se despega la película de la placa; se la sumerge durante 7 horas en una solución a reflujó de yoduro de metilo al 10 % en peso en el metanol. Se lava en metanol y después en agua.

20. Las características de las membranas obtenidas están consignadas en el cuadro siguiente:

Ejemplo	Copolímero utilizado	Cantidad de derivado diclorado (en g)	Permeabilidad, en %	Resistencia de sustitución en 2 ohm. cm <sup>2</sup> .
30. 1	B	0,263	45	4
2	C	0,300	52	5
3	D	0,400	50	3,5



37196028/11/52

EJEMPLOS 4 a 6

Se reproducen los ejemplos 1 a 3 multiplicando por un mismo factor de 1,25 las cantidades de derivado de diclorado puestas en práctica.

- 5. Las características de las membranas obtenidas son las siguientes:

Ejemplo	Copolímero utilizado	Cantidad de derivado diclorado (en g)	Permeabilidad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .
10. 4	B	0,328	50	5
5	C	0,375	53	7
6	D	0,500	45	6

EJEMPLOS 7 a 9

- 15. Se reproducen los ejemplos 1 a 3 multiplicando por un mismo factor de 0,75 las cantidades de derivado diclorado puestas en prácticas.

Las características de las membranas son las siguientes, obtenidas.

Ejemplo	Copolímero utilizado	Cantidad de derivado diclorado (en g)	Permeabilidad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .
20. 7	B	0,198	42	3,5
25. 8	C	0,225	47	3,5
9	D	0,300	45	2,

EJEMPLOS 10 a 15.

- 30. Se someten a una acetalización por medio de formaldehído las membranas obtenidas respectivamente en los ejem-



2, 3, 5, 6, 8 y 9. Se opera según la técnica siguiente:

Se sumerge la membrana no acetilizada durante 20 minutos a 67°C en un baño compuesto de:

- 5.
- 13,5 cm<sup>3</sup> de solución acuosa al 30 % de formaldehído
  - 25 g de Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>
  - 22 cm<sup>3</sup> de ácido sulfúrico (d = 1,83)
  - 125 cm<sup>3</sup> de agua.

Se lavan las membranas en metanol y después en agua.

10. Presentan las propiedades siguientes:

Ejemplo	Membrana de partida preparada según el ejemplo	Permeabilidad en %	Resistencia de sustitución en ohm, cm <sup>2</sup> .
10.	2	87	11
11.	3	90	7,5
12.	5	89	19
13.	6	91	13
14.	8	80	5
15.	9	80	4

20. La membrana del ejemplo 11, después de una estancia de 24 horas a 25°C en potasa normal acuosa, tiene una permeabilidad de 86 % y una resistencia de sustitución de 11 ohm.cm<sup>2</sup>.

25. EJEMPLOS 16 a 18.

30. A partir de un copolímero A se preparan 3 membranas operando según las técnicas descritas respectivamente en los ejemplos 1, 4 y 7, seguidas de un tratamiento al formaldehído según el ejemplo 10. Las membranas obtenidas presentan las características siguientes:

371960



Ejemplo	Modo operatorio descrito en los ejemplos	Permeselectividad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .
16	1 + 10	73	10
17	4 + 10	78	15
18	7 + 10	65	5

5.

La presión de rotura de la membrana en el ejemplo 16 es igual a 2 bares, siendo la flecha en el momento de la ruptura de 12,2 mm.

10.

EJEMPLOS 19 a 21.

Se preparan tres membranas según la técnica del ejemplo 16, efectuando el tratamiento por el baño de formol a 70°C y durante una duración variable.

15.

La duración de este tratamiento así como las características de las películas obtenidas están consignadas en el cuadro siguiente:

20.

Ejemplo	Duración del tratamiento al formol en minutos	Permeselectividad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .
19	10	75	12,5
20	30	87	16
21	60	91	27

25.

EJEMPLOS 22 a 24.

Las membranas de los ejemplos 2, 5 y 8, son sometidas durante una duración de 10 minutos y a una temperatura de 40°C al tratamiento por el formol descrito en el ejemplo 10.

30.

Las membranas obtenidas presentan las caracterís-

371960



27 SEP. 1969

ticas siguientes:

Ejemplo	Material de partida preparado según el ejemplo	Permeselec- tividad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .
5. 22	2	52	4
23	5	60	6,5
24	8	46	2,2

EJEMPLOS 25 a 27.

10. Se opera según los ejemplos 22 a 24, pero efectuando el tratamiento por el formol durante una duración de 30 minutos.

Las membranas obtenidas presentan las características siguientes:

15.

Ejemplo	Permeselectividad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .
25	67	5,5
26	68	6,5
20. 27	56	3

EJEMPLOS 28 a 30.

25. Se opera según los ejemplos 22 a 24, pero efectuando el tratamiento por el formol durante una duración de 2 horas.

Las membranas obtenidas presentan las características siguiente:

371960



5.

Ejemplo	Permesselectividad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .
28	83	8,5
29	85	13,5
30	76	4,5

EJEMPLOS 31 a 33.

10.

Membranas preparadas según el ejemplo 2 son sometidas al tratamiento por el formol descrito en ejemplo 10 durante una duración de 20 minutos y a temperaturas variables al tratamiento por el formol descrito en el ejemplo 10.

Las membranas obtenidas presentan las características siguientes:

15.

Ejemplo	Temperatura	Permesselectividad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .
31	40	62	4,5
32	55	80	10
33	70	87	11

20.

EJEMPLOS 34 a 42.

Se reproduce en los ejemplos 10 a 18 efectuando la acetalización a 70°C y por medio de un baño que tiene la composición siguiente:

25.

- 4 cm<sup>3</sup> de n-butanal
- 12 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (d = 1,18)
- 135 cm<sup>3</sup> de isopropanol.

Las membranas obtenidas presentan las característi-

cas siguientes:

371960



Ejemplo	Producto sometido a la acetalización análogo al del ejemplo.	Permeselectividad en %	Resistencia de sustitución en ohm.cm <sup>2</sup> .	
5.	34	10	90	11,5
	35	11	91	11
	36	12	91	21
	37	13	92	18,5
10.	38	14	77	4,5
	39	15	82	4
	40	16	91	13
	41	17	91	28
	42	18	65	4,5
15.				

La presión de rotura de la membrana del ejemplo 35 es igual a 3 bares, siendo la flecha a la ruptura de 12,5 mm. Su transferencia de agua es de 17 mm<sup>3</sup>/h/cm<sup>2</sup>. Después de una estancia de 24 horas a 25°C en potasa acuosa normal, esta misma membrana tiene una permeselectividad de 87 % y una resistencia de sustitución de 15 ohm. cm<sup>2</sup>.

La presión de rotura de la membrana del ejemplo 40 es igual a 2,7 bares, siendo la flecha a la ruptura de 13,9 mm.

La membrana del ejemplo 41, después de una estancia de 24 horas en agua pura a 80°C, tiene una permeselectividad de 92 % y una resistencia de sustitución de 20 ohm.cm<sup>2</sup>.



EJEMPLO 43.

A) Preparación de copolímero alcohol vinílico/vinil-4-piririna.

5. A 3.600 cm<sup>3</sup> de una mezcla equivolúmica de agua y de terc-butanol, se añaden bajo agitación y en atmósfera inerte 774 g de acetato de vinilo y 281 g de vinil-4-piririna.

Se lleva la mezcla a 60°C y se añaden 31,65 g de azobisisobutironitrilo.

10. Se continúa el calentamiento y la agitación durante 20 horas. A la mezcla reaccional se añaden 1.800 cm<sup>3</sup> de terc-butanol a 20°C, y se lleva el conjunto a 50°C.

Se añade progresivamente en 30 minutos una solución de 360 g de sosa en 1.800 cm<sup>3</sup> de agua; se continúa el calentamiento y la agitación durante 2 horas.

15. Se enfría y se vierte la mezcla en 25 l de terc-butanol. El precipitado se filtra y después se lava por dos veces en 5 l de metanol enfriado a 0°C.

20. Se seca durante 36 horas a 50°C y bajo vacío parcial (100 mm de mercurio). 142 g de este polímero son lavados por tres veces en 1 l de agua a 5°C, y secados a 50°C bajo 100 mm de mercurio hasta peso constante; se obtienen así 122 g de un polímero que contiene 2,2 % en peso de nitrógeno.

B) Preparación de membranas cambiadoras de iones.

25. Una solución de 6 g del copolímero preparado en el párrafo anterior disueltos en 30 cm<sup>3</sup> de D.M.S.D., se mezcla a una solución de 0,87 g de dimetil-1,4-bis (clorometil)-2,5-benceno disueltos en 15 cm<sup>3</sup> de D.M.S.O. Se agita durante 5 minutos a 20°C, aproximadamente y se cierra el conjunto sobre una placa de vidrio de dimensiones 25 cm x 12 cm y se calienta durante 48 horas a 70°C; la película así obtenida

30. se sumerge durante 5 horas en 740 g de una solución al 10 %

374060 24



en peso de yoduro de metilo, llevado a 65°C y después se lava por medio de metanol.

A continuación se efectúa una acetalización por inmersión a 70°C durante 20 minutos, en una mezcla que comprende:

- 5.
- 1.000 cm<sup>3</sup> de isopropanol
  - 104 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico acuoso (densidad: 1,35)
  - 30 g de butanal.

10. Se lava en isopropanol y después en agua pura.

Se obtiene una membrana de 0,16 mm de espesor que tiene una permselectividad del 90 %, una resistencia de sustitución de 9 ohm.cm<sup>2</sup>, su presión de rotura es de 2,8 bares y la flecha en el momento de la rotura es de 12,9 mm.

15. EJEMPLO 44.

Se reproduce el ejemplo 43 reemplazando el yoduro de metilo por cloruro de bencilo. Se obtiene una membrana que tiene una permselectividad del 83 %, una resistencia de sustitución del 11,5 ohm.cm<sup>2</sup>, su presión de rotura es de 3 bares, y la flecha en el momento de la ruptura es de 12,1 mm.

20.

EJEMPLO 45.

Se reproduce el ejemplo 43 reemplazando el dimetil bis (clorometil) benceno por 0,8 g de poliepiclorhidrina (peso molecular: 2.000).

25. Se obtiene una membrana que tiene una permselectividad del 83 %, una resistencia de sustitución de 4,5 ohm.cm<sup>2</sup>, una presión de rotura de 1,1 bar, y siendo la flecha en el momento de la ruptura de 6,7 mm.

EJEMPLO 46.

30. Se reproduce el ejemplo 44 reemplazando el dimetil

37<sup>22</sup>-1060



bis (clorometil) benceno por 0,8 gde poliepiclorhidrina (pe-  
se molecular. 2.000).

5. Se obtiene una membrana que tiene una permselecti-  
vidad del 89 %, una resistencia de sustitución de 9 ohm.cm<sup>2</sup>,  
una presión de rotura de 1,6 bares y siendo la flecha en el  
momento de la ruptura de 6,8 mm.

EJEMPLO 47.

10. Se reproduce el ejemplo 43 efectuando la acetaliza-  
ción por inmersión de una película de dimensiones 6 cm x  
10,5 cm en una mezcla de:

- 250 cm<sup>3</sup> de isopropanol
- 21 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico acuoso (densidad: 1,35)
- 6 cm<sup>3</sup> de una solución al 40 % en peso de  
glioxal en agua.

15. Se obtiene una membrana que tiene una resistencia  
de sustitución de 5 ohm.cm<sup>2</sup>.

N O T A

20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento,  
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-  
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son  
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-  
ren su principio fundamental; también se hace constar que el  
invento se refiere a una solicitud de patente presentada en  
Francia, con fecha 27 de septiembre de 1968, nº PV. 167.943,  
25. 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 Pa-  
tente de Invención por 20 años en España, sobre: Procedimien-  
to de preparación de copolímeros no injertados de alcohol vi-  
30. nílico y de monómero vinílico; caracterizándose por lo siguien-  
te:



1ª.- Procedimiento de preparación de copolímeros no injertados de alcohol vinílico y de monómero vinílico, que comprende al menos un átomo de nitrógeno terciario y reticulados por enlaces de fórmula:

5.



en la que R representa un radical hidrocarbonado, caracterizado porque se hace reaccionar sobre un copolímero de alcohol vinílico y de monómero nitrogenado un agente policuaterizante.

10.

2ª.- Procedimiento de preparación de copolímeros no injertados de alcohol vinílico y de monómero vinílico; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15.

Esta memoria consta de veintitrés hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 SEP. 1969

RHONE-POULENC S.A.

A. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ  
por el Firmado: F. Hernández Ruti