

372034

16 \$



SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u>
SUBCLASE <u>F</u>

PATENTE DE INVENCION

SC 3415

Memoria Descriptiva
sobre:

Procedimiento para la preparaci3n de cop3lmeros
secuenciados cristalinos.

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

La presente invenci3n se refiere a nuevos
cop3lmeros a base de propileno y de estireno as3 co
mo a membranas intercambiadoras de aniones derivadas
de estos cop3lmeros.

5.

En la patente francesa 1.493.009 se han



372034

descrito copolímeros estadísticos de propileno y de estireno (es decir, copolímeros en los que los motivos propileno y estireno están repartidos al azar en las cadenas macromoleculares) que comprenden agrupamientos amonio cuaternarios fijados por clorometilación y después cuaternización los citados copolímeros pueden ponerse en forma de filmes. Estos filmes, constituidos de un material que contienen agrupamientos intercambiadores de iones, pueden utilizarse como membranas intercambiadoras de iones en los dispositivos de electrodiálisis.

- 5. Se ha encontrado ahora que se pueden obtener membranas intercambiadoras de iones utilizables en electrodiálisis y que tienen mejores propiedades electroquímicas y mecánicas que las membranas anteriormente mencionadas efectuando la clorometilación y la cuaternización sobre copolímeros secuenciados cristalinos de propileno y de estireno.

Por copolímeros secuenciados de propileno y de estireno se entienden copolímeros de fórmula:

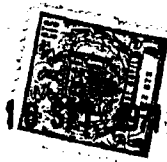
- (P-S)_n (I)
- ó (P-S)_n^p (II)
- 20. ó S(P-S)_n (III)

en la que p representa una cadena de polipropileno, S una cadena de poliestireno y n un número entero positivo inferior o igual a 4, de preferencia igual a 1.

- 25. El peso molecular medio de los copolímeros de fórmula I, II ó III utilizados en la invención está comprendido en general entre 100.000 y 1.000.000; la proporción ponderal de estireno en los copolímeros está comprendida entre 5 y 80%, de preferencia entre 15 y 40 %.

- 30. La preparación de estos copolímeros secuenciados cristalinos de propileno y de estireno se efectúa por etapas

372034



sucesivas: en una primera etapa se prepara un homopolímero de uno de los dos monómeros, por ejemplo el propileno; después, en una segunda etapa, tras haber eliminado los restos no polimerizados de este primer monómero, se pone el segundo monómero en presencia del homopolímero vivo precedentemente formado y se procede a una nueva polimerización. Se pueden efectuar así seguidas varias operaciones de polimerización cambiando cada vez el monómero utilizado.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Estas operaciones de polimerización se efectúan según métodos conocidos bajo el nombre de polimerizaciones catiónicas. Los catalizadores utilizados en este tipo de polimerización son igualmente bien conocidos. Están constituidos de al menos dos componentes, a saber un halógeno de metal de transición en asociación con un cocatalizador ó activador. Se pueden citar principalmente las mezclas que contienen un halógeno de un metal de los grupos IV B á VI B de la clasificación periódica (numeración según HODGMAN et coll. "Handbook of Chemistry and Physics", 40ª edición, página 448) en asociación con el aluminio, ó con un halógeno de aluminio, ó con un compuesto organoaluminico. De forma preferente se utilizan cloruros de titanio asociados con organoaluminicos tales como trietilaluminio, triisobutilaluminio, triisohexilaluminio, trioctilaluminio, cloruros de dimetilaluminio y de dietilaluminio, dicloruro de etilaluminio, bromuro de metilaluminio.

Las presiones utilizadas en el transcurso de la polimerización están generalmente comprendidas entre la presión atmosférica y 45 bares; la temperatura está comprendida entre 0 y 85°C, de preferencia entre 50 y 70°C. Finalmente se puede operar en presencia de disolventes, por ejemplo de

372034



hidrocarburos alifáticos ó aromáticos.

La reacción de clorometilación se puede efectuar sobre los copolímeros secuenciados propileno-estireno al estado de films, de granos, de copos ó de preferencia al estado de polvo.

5.

Los diferentes agentes clorometilantes son bien conocidos del especialista; se puede citar por ejemplo, el formaldehído asociado al ácido clorhídrico, el éter metilclorometílico ó bien el éter etilclorometílico. La reacción se conduce generalmente en presencia de un catalizador; con este

10.

objeto los catalizadores de las reacciones de tipo Friedel-Crafts tales como el cloruro de aluminio, el cloruro de cinc, el tetracloruro de titanio ó el trifluoruro de boro, son muy convenientes. La temperatura de clorometilación no es crítica y la reacción puede desarrollarse a una temperatura tan baja como de 0°C ó a temperaturas mucho más elevadas, del orden de 150 a 200°C operando a presión atmosférica ó bajo presión. Sin embargo es preferible no trabajar a temperatura

15.

demasiado baja con el fin de tener una velocidad de reacción suficiente. Igualmente es preferible no operar a temperatura demasiado alta con el fin de limitar la degradación térmica del copolímero. La clorometilación puede desarrollarse en fase líquida ó en fase vapor. Cuando se opera en fase líquida, es posible ejecutar la reacción con ó sin diluyente.

20.

Se prefiere generalmente operar en fase líquida, sin diluyente, a presión atmosférica y a la temperatura de ebullición del agente clorometilante utilizado.

25.

La duración de la reacción varia según el grado de clorometilación buscado. Generalmente se opera en condiciones tales que cada núcleo aromático presente pueda fijar un

30.



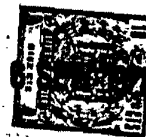
sustituyente clorometilo.

- Para introducir los agrupamientos amonio cuaternarios, se somete el producto clorometilado, bruto ó conformado, a la acción de una amina terciaria. Entre las diferentes aminas terciarias utilizables, se pueden citar las trialquilaminas tales como la trimetilamina ó la trietilamina, los radicales alquilo pueden contener agrupamientos funcionales no susceptibles de interferir por reacciones parásitas; de esta forma se pueden utilizar las alquilalcanolaminas tales como la dimetiletanolamina, la trietanolamina. Las aminas heterocíclicas como la piridina, las N-alquilpiperidinas, las N,N'-dialquilpiperazinas son igualmente convenientes.
5. trialquilaminas
10. Las aminas heterocíclicas como la piridina, las N-alquilpiperidinas, las N,N'-dialquilpiperazinas son igualmente convenientes.

- Las condiciones de temperatura no son críticas y se puede operar a temperaturas que varían entre 0 y 150°C, de preferencia entre 20 y 100°C, con excelentes resultados.
15. Aunque esta reacción puede efectuarse bajo presión, se prefiere prácticamente operar a presión atmosférica. La cuaternización puede efectuarse en fase líquida ó en fase vapor; cuando se opera en fase líquida, es posible incorporar un diluyente tal como el agua por ejemplo. Es posible practicar una cuaternización parcial; sin embargo con el fin de mejorar las cualidades de las membranas, es preferible que la reacción sea prácticamente total.
20. diluyente

- La preparación de las membranas según la invención utilizables en electrodialisis ó en las pilas con combustibles se efectúa de preferencia por prensado, ó calandrado, ó por cualquier otro método en sí conocido, copolímeros secuenciados cristalinos propileno-estireno que han sufrido ya los tratamientos de clorometilación y de cuaternización.
25. copolímeros
30. Las operaciones de prensado o calandrado se efectúan en gene-

372034



ral a temperaturas superiores a 150°C.

Igualmente es posible preparar membranas heterogéneas constituidas de una matriz y, a título de resina intercambiadora de aniones, copolímeros secuenciados propileno-estireno clorometilados y cuaternizados según la invención.

5.

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de las membranas según la invención, es frecuentemente ventajoso reforzarlas mediante incorporación, durante su preparación, de soportes de refuerzo tales como, por ejemplo, tramas, rejillas ó tejidos.

10.

Con el fin de apreciar las cualidades de las membranas preparadas, se ha efectuado las medidas siguientes:

a) Resistencia eléctrica de sustitución: se denomina resistencia eléctrica de sustitución para una superficie de membrana dada, la variación de resistencia eléctrica de una vena líquida, cuando se sustituye la membrana por una sección de líquido del mismo espesor y de la misma superficie que la membrana, en posición perpendicular al eje de la vena. En el caso presente esta resistencia de sustitución se mide en una solución acuosa de KCl 0,6 M; se expresa en ohm.cm^2 .

15.

20.

b) Permeselectividad: se trata de la aptitud de la membrana a no dejar pasar más que los aniones con la exclusión de los cationes. Esta permeselectividad se deduce por el cálculo a partir de las medidas 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 se ha saturado previamente con una solución acuosa 0,6 M de KCl.

25.



372034

La fórmula que da la permselectividad en porcen-

taje es:

$$\frac{P}{100} = \frac{\bar{t}^+ - t^+}{1 - t^+}$$

5.

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

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

10.

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

con R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

F = constante de Faraday (96,489 culombios por equivalente gramo)

15.

a_1 = actividad del electrolito en el compartimiento más concentrado (calculada a partir de la concentración del electrolito y el coeficiente de actividad).

a_2 = actividad del electrolito en el compartimiento menos concentrado.

20.

Los ejemplos siguientes están dados a título no limitativo y muestran como la invención puede ser puesta en práctica.

EJEMPLO 1

25.

En un matraz de vidrio de dos litros, provisto de una agitación, de un termómetro, de una ampolla de colada, de una tubuladura para la alimentación de gas y de una válvula de seguridad, y previamente purgado con nitrógeno, se cargan:

30.

- 750 cm^3 de tolueno
- 4 g de $TiCl_3$
- 10,2 g de triisobutilaluminio.

- 8 -
372034



- Se purga la fase gaseosa por medio de propileno y se mantiene, igualmente por medio de propileno, una presión de 10 cm de mercurio por encima de la presión atmosférica. La temperatura sube progresivamente a 50°C en 30 minutos; se
5. elimina entonces el propileno residual, se purga con nitrógeno, después se cargan 35 cm³ de estireno en 35 minutos manteniendo la temperatura a 50°C. Se lleva después la temperatura a 68°C y se la mantiene a este valor durante una hora. Se refrigera después vertiendo la mezcla reaccional sobre 3
10. litros de metanol, lo que provoca la floculación del polímero. El polímero se separa, después se trata durante 8 horas por 3 litros de una mezcla metanol/ácido clorhídrico concentrado (proporciones volúmetricas 90/10) se lleva a ebullición. El polímero se separa, después se lava hasta neutralidad de las aguas de lavado por una mezcla metanol/agua (proporciones volumétricas 50/50). Tras lo cual el polímero se trata con 3 litros de metanol puro a reflujo durante 4 horas. El polímero se separa, después se seca a peso constante a
15. 50°C y bajo una presión de 50 mm de mercurio. De este modo
20. se obtienen 65 g de copolímero que contiene 39 % en peso de estireno, y que presenta, en análisis térmico diferencial, dos puntos de fusión: 164 y 228°C. La presencia de estos dos puntos de fusión confirma la naturaleza secuencial y cristalina del copolímero obtenido.
25. Este copolímero se somete entonces a las operaciones de clorometilación y de cuaternización de la manera siguiente:
- En un matraz de un litro se cargan:
- 20 g del copolímero propileno-estireno precedente
 - 200 cm³ de éter metilclorometílico (CH₃OCH₂Cl)
 - 2 g de Zn Cl₂ anhidro.
- 30.



La mezcla se calienta al reflujo durante 2 horas, después se vierte sobre 1500 cm³ de metanol. El polímero se separa, después se lava con 3 veces 200 cm³ de metanol. Tras secado a peso constante a 50°C y bajo una presión de 50 mm de mercurio, se obtiene 24 g de polímero clorometilado.

10. 10 g de este producto clorometilado se tratan a 25°C aproximadamente durante 4 horas por 100 cm³ de una solución acuosa de trimetilamina al 25 % en peso. Tras concentración y secado del residuo a peso constante a 50°C bajo una presión de 50 mm de mercurio, se obtienen 14 g de un producto que contiene 9 % en peso de cloro y 3 % en peso de nitrógeno.

A partir de este producto se prepara una membrana de aproximadamente 0,15 mm de espesor por prensado a 185°C entre los dos platos de una prensa hidráulica.

15. Se obtiene una membrana flexible que tiene una permeabilidad del 71 % y una resistencia de sustitución de 1,5 ohm.cm².

EJEMPLO 2.

20. 5 g del copolímero secuenciado y clorometilado preparado en el ejemplo 1, se tratan durante 4 horas a 25°C aproximadamente por 100 cm³ de N,N'-dimetilpiperazina. Tras concentración y secado del residuo a peso constante a 50°C bajo una presión de 50 mm de mercurio, se obtienen 7,3 g de producto.

25. A partir de este producto se prepara una membrana de aproximadamente 0,15 mm de espesor por prensado a 185°C entre los dos platos de una prensa hidráulica.

30. Se obtiene una membrana flexible que tiene una permeabilidad del 87 % y una resistencia de sustitución de 4 ohm.cm².

372034

16 SET



N O T A

- 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 se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 1 de Octubre de 1.968, nº FV.168.323, 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: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS SECUENCIADOS CRISTALINOS; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros secuenciados cristalinos, de propileno y de estireno, caracterizado porque un copolímero de fórmula:
20.
$$(P - S)_n A$$
- en la que P representa una cadena de polipropileno, S una cadena de poliestireno, A significa tanto S cuanto P y n es un número entero positivo inferior o igual a
25. 4, se trata sucesivamente, en primer lugar, por un agente de clorometilación y a continuación con una amina terciaria.
30. 2ª.- Procedimiento para la preparación de copolímeros secuenciados cristalinos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

372034

16 S



Esta Memoria consta de once hojas, escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 SET. 1971

RHONE-POULENC, S.A.

L. FOMEZ RIBBO Y MONTE
por F. Hernández Ruiz