

372085

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u> <u>B-01</u>
SUBCLASE <u>G</u> <u>D</u>

PATENTE DE INVENCION

SC 3417.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEMBRANAS
SEMIPERMEABLES



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

La presente invención tiene por objeto membranas semipermeables a base de poliamidas aminadas y su aplicación a la osmosis directa o a la osmosis inversa.

Las membranas semipermeables se caracterizan por su permeabilidad a los disolventes y su impermeabilidad o su

5.



- pequeña permeabilidad a los solutos cuando se ponen en contacto con una solución. Según las condiciones de su utilización las membranas semi-permeables pueden encontrar dos tipos de aplicación, a saber la osmosis directa o la osmosis inversa. De este modo cuando una solución acuosa de una sal se pone en contacto con una cara de una membrana semi-permeable cuya otra cara está en contacto con agua pura, se comprueba que el agua pura pasa a través de la membrana y diluye la solución salina dando lugar al fenómeno de osmosis directa. Si se ejerce sobre la solución salina una presión superior a la necesaria para impedir el paso del agua pura en el agua salada, y que se denomina presión osmótica, se comprueba que el sentido de paso del agua es inverso: esta última se difunde a través de la membrana no arrastrando casi nada o prácticamente nada de soluto según la capacidad de la membrana a detener el soluto. Entonces hay osmosis inversa. Este fenómeno se usa con éxito para separar un disolvente de un soluto y más especialmente para proceder al desalado del agua de mar.

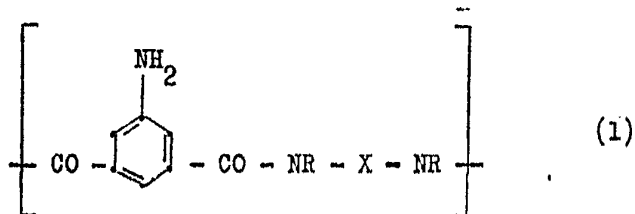
- Las membranas semi-permeables más utilizadas son a base de derivados de la celulosa como los ésteres y éteres celulósicos y principalmente el acetato de celulosa y la etoxicelulosa. A despecho de sus cualidades, estas membranas presentan inconvenientes inherentes a su naturaleza química: en efecto tienen una duración de vida limitada en razón a su sensibilidad a la hidrólisis, lo que es particularmente molesto para su aplicación al desalado del agua de mar.

- Se han encontrado ahora, y ésto es lo que constituye el objeto de la presente invención, membranas semi-permeables menos sensibles a la hidrólisis caracterizadas porque están constituidas por poliamidas que contienen una pluralidad de motivos



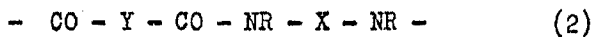
de fórmula general:

5.



asociados o no a motivos:

10.



fórmulas en las que los símbolos X e Y, idénticos o diferentes, representan radicales orgánicos divalentes y R figura como hidrógeno o un radical alquilo inferior, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono en el ciclo, fenilo sustituido ó no por agrupamientos alquilo inferior o bien incluso aralquilo. Por radical alquilo inferior se entiende designar un radical alquilo que contiene 1 a 4 átomos de carbono. Más de dos radicales R del agrupamiento -NR-X-NR- pueden unirse para formar un heterociclo con dos átomos de nitrógeno.

Además pueden existir en estos polímeros varios radicales X e Y de naturaleza diferente.

Para preparar las poliamidas que constituyen las membranas según la invención, se puede utilizar como materia de base el dicloruro del ácido amino-5 isoftálico del cual se ha bloqueado previamente la función amina. Se realiza después una policondensación entre el derivado precitado, eventualmente asociado a uno o varios cloruros de ácido de fórmula $\text{Y}(\text{COCl})_2$ con uno o varios poliaminas de fórmula $\text{X}(\text{NHR})_2$. Finalmente, en una última fase, se hace sufrir al polímero un tratamiento de des-



bloqueo de las funciones amina.

El bloqueo de la función amina se efectúa al estado del ácido, es decir directamente sobre el ácido amino-5 isoftálico según cualquier procedimiento conocido tal como por ejemplo uno de los descritos en la obra "Advances in Organic Chemistry" 3 páginas 160-184 (1963). Entre estos diferentes procedimientos, la experiencia ha demostrado que el bloqueo por medio del anhídrido o-ftálico, indicado en la página 179 de la obra precitada, da los mejores resultados durante la policondensación. Este tipo de bloque se efectúa por otra parte con excelentes rendimientos.

De este modo por reacción entre el ácido amino-5 isoftálico y el anhídrido o-ftálico en el seno de ácido acético, se obtiene el ácido (carboxi-2'benzamida)-5 isoftálico que, por tratamiento por medio de pentacloruro de fosforo o de cloruro de tionilo, permite llegar prácticamente cuantitativamente al dicloruro del ácido ftalimido-5 isoftálico.

El dicloruro del ácido amino-5 isoftálico con agrupamiento amina bloqueado se somete a la policondensación, asociado o no a uno o varios policloruros de ácido. Entre estos policloruros, se retendrán más particularmente los policloruros de los ácidos oxálicos, maleico, succinico, glutárico, adipico azelaico, ciclohexanodicarboxílico-1,4, bencenodicarboxílico-1,3 y 1,4 naftalenodicarboxílico-1,8.

Las aminas utilizadas para efectuar la policondensación pueden elegirse entre las poliaminas de naturaleza alifática, cicloalifática, heterocíclica, o aromática. Con relación a esto, se puede mencionar el diamino-1,2 etano, los diamino-1,2 y 1,3 propano, el diamino-1,6 hexano, el amino-1 aminoetil-2 ciclopentano, el diamino-1,3 ciclohexano, el diaminometil-1,3



ciclohexano, la piperidina, la piperazina, los diamino-1,3 y -1,4 benceno, el diamino-4,4'-bifenilo, el diamino-4,4'-difeniléter, el diamino-4,4'-difenilmetano.

5. La realización de la policondensación puede efectuarse en solución. En este caso, es preferible operar en presencia de disolventes de fuerte polaridad, tales como la dimetilformamida, la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona, el dimetil-sulfóxido o el óxido de tris (dimetilamino) fosfina, con el fin de mantener el polímero en solución. La reacción se efectúa de preferencia poniendo la o las poliaminas en el disolvente elegido y añadiendo bajo agitación el dicloruro del ácido amino-5 isoftálico con función amina bloqueada, eventualmente asociado a otros policloruros de ácido. La temperatura de reacción se mantiene a un valor bastante bajo, de preferencia entre -20°C y $+20^{\circ}\text{C}$.

15. El polímero así formado puede aislarse de su solución por cualquier medio conocido tal como la evaporación de los disolventes o la adición de un agente precipitante como el agua por ejemplo.

20. Igualmente es posible conducir la policondensación en fase heterogénea según el proceso comúnmente designado por policondensación interfacial. En este tipo de reacción, se opera la puesta en solución acuosa de la o de las poliaminas por formación de sales solubles en agua, tales como los halohidratos por ejemplo, y se añade esta mezcla a una solución del o de los policloruros de ácidos en un disolvente no miscible con el agua; este disolvente es de preferencia elegido entre los hidrocarburos aromáticos como el benceno, el tolueno, los xilenos y los hidrocarburos alifáticos halogenados como el cloroformo o el dicloro-1,2 etano. El medio reaccional con dos fases líquidas así obtenido se agita vigorosamente a temperatura ambiente mientras que se añade una solución
- 25.
- 30.



acuosa de sosa o potasa, hasta persistencia de un pH alcalino en la fase acuosa. El polímero formado precipita y se le recupera por filtración y lavado.

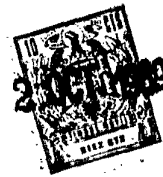
- Los polímeros obtenidos por policondensación interfacial o en solución se someten después a un tratamiento de desbloqueo de la función amina. Con este fin, se puede operar según cualquier método conocido; sin embargo, cuando el agrupamiento protector es un agrupamiento ftalamida, es ventajoso operar la regeneración de la función amina por acción de hidrato de hidrazina, según el método preconizado por SHEEHAN Y FRANK - J. Am. Chem. Soc. 1856 (1949), para preparar la anilida de la glicina. Este método consiste en tratar la poliamida con agrupamientos ftalimida por medio de una solución acuosa de hidrato de hidrazina a una temperatura de 60°C aproximadamente, en presencia de un ácido o de una base. En el caso presente, es en general más ventajoso operar en medio alcalino porque la hidrazida ftálica formada es soluble en este medio, lo que permite la recuperación fácil del polímero por simple filtración.
- 5.
- 10.
- 15.

- El desbloqueo de la función amina puede efectuarse bien sobre el polímero no transformado, bien sobre un objeto terminado. En el caso presente el desbloqueo de la función amina puede realizarse sobre la membrana semi-permeable.
- 20.

- Las membranas según la invención se preparan de modo conocido en sí, por ejemplo por colada de una solución de poliamida en un disolvente conveniente sobre un soporte, después evaporación del disolvente. Se puede igualmente eliminar parcialmente el disolvente después sumergir el filme, con o sin soporte, en agua o un no disolvente de la poliamida. Esta inmersión puede conducirse en frío o en caliente, y durante una duración que depende de la naturaleza de la poliamida y de las propiedades buscadas
- 25.
- 30.



- para la membrana. Trás este tratamiento la membrana puede secarse o utilizarse directamente. Cualquiera que sea la técnica empleada se puede añadir a la solución de la poliamida un agente porofofo que puede consistir en un sólido finamente dividido insoluble en el disolvente de la poliamida pero soluble en agua o en un líquido no disolvente del polímero. Este agente porofofo se elimina después del filme por lavado con un disolvente apropiado. Como ejemplo de tal agente se puede citar el cloruro de sodio y el perclorato de magnesio.
- 5.
10. Las membranas según la invención convienen particularmente bien para la osmosis inversa y presentan un muy grande interes para el desalado del agua de mar. Son particularmente fáciles de utilizar porque pueden conservarse sin precaución particular.
15. Por otra parte, las únicas membranas actualmente utilizadas para el desalado del agua de mar son a base de acetato de celulosa. A despecho de los caudales importantes que permiten alcanzar, se ha comprobado que presentan un doble inconveniente: en primer lugar su sensibilidad a la hidrólisis disminuye su duración de vida y hace necesario un control riguroso de las condiciones de utilización; además los grados de expulsión que permiten implica la utilización de unidades de desalado con al menos dos estadios. Por el contrario, las membranas según la invención presentan una notable resistencia química en las condiciones del desalado del agua de mar y permiten, en razón de sus excelentes grados de expulsión que proporcionan, operar en unidades de un solo estadio, lo que presenta un interes industrial considerable.
- 20.
- 25.
30. Las membranas según la invención pueden realizarse en forma plana o tubular, por ejemplo en forma de haces de fibras



cruzadas.

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

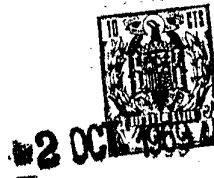
5. EJEMPLO 1

En un matríz de 500 cm³ provisto de un agitador, se disuelven 19,8 g de bis (amino-4 fenil) metano en 150 cm³ de N-metil-pirrolidona, se refrigera a -20°C y se añaden de una sola vez 34,8 g de dicloruro del ácido ftalimido-5 isoftálico. Se mantiene bajo agitación durante 2 h 30 mn a -10°C después durante 1 hora a 0°C. Una muestra de la mezola se vierte en agua; se filtra, tritura, lava y seca el polímero obtenido, cuya viscosidad específica es de 1,26 (medida a 25°C sobre una solución al 1% en N-metilpirrolidona).

15. Una parte de la solución obtenida anteriormente es utilizada para preparar una membrana. Para esto se cuele la solución sobre una placa de vidrio lisa de 40 x 22 cm hasta obtención de un espesor de 1/10 de mm. Se lleva el conjunto a una estufa mantenida a 120°C bajo una presión reducida de 100 mm de mercurio. Se mantiene 30 mn en estas condiciones, después 30 mn bajo una presión reducida a 30 mm de mercurio y finalmente 5 horas bajo una presión reducida a 0,5 mm de mercurio y a una temperatura de 150°C.

25. De esta forma se obtiene un filme de 20 μ de espesor que se somete al desbloqueo de la función amina por tratamiento a 25°C durante 20 h por una solución acuosa al 10% en peso de Na₂CO₃ y 10% en peso de hidrato de hidrazina. El filme obtenido se enjuaga con agua para eliminar toda traza de carbonato de hidrazina.

30. Se corta en este filme un disco de 9 cm de diámetro



- que se coloca bajo una rejilla que forma el fondo de un aparato de osmosis inversa constituido por un tubo vertical de acero inoxidable de 51 cm de altura y de 8 cm de diámetro interno, que comprende una entrada de gas una válvula de descompresión, una llave de seguridad y un agitador magnético. Un disco de metal fritado se coloca bajo la membrana después el conjunto se mantiene fijamente por medio de una junta de elastomero silicona y de un fondo de metal equipado de tuercas de fijación y de un dispositivo de evacuación del agua que pasa a través de la membrana.
- 5.
10. Se mide la eficacia de la membrana en osmosis inversa de la forma siguiente: se introducen en el aparato 1,5 l de una solución acuosa de cloruro de sodio a 3,5 g/l se ejerce después una presión sobre la solución, se mide el caudal de solución a la salida del aparato y se valora en ésta el cloruro de sodio de modo clásico.
- 15.

Para la membrana descrita anteriormente el caudal de líquido a través de la membrana es de 1 l/m²/24h bajo una presión de 90 bares y el grado de expulsión de la sal de 92,25%.

EJEMPLO 2

20. Se prepara una membrana por colada de la solución de poliamida del ejemplo 1, sobre el soporte de vidrio, después se seca a 90°C bajo una presión reducida de 1 mm de mercurio durante 1 hora e inmersión del filme durante 24 horas en agua a 25°C. De este modo se obtiene un filme de 40 μ de espesor que se somete al desbloqueo de la función amina como en el ejemplo anterior.
25. Este filme presenta en las condiciones de osmosis inversa del ejemplo 1, bajo una presión de 50 bares, un caudal de líquido de 0,21 l/m²/24 horas y un grado de expulsión de NaCl de 99,75%.

EJEMPLO 3

30. Se prepara una membrana como en el ejemplo 2 pero con



2 OCT. 1968

una inmersión de 5 mn en agua a 85°C. El caudal de líquido en las condiciones de osmosis del ejemplo 2 es de 0,23 l/m²/24 horas y el grado de expulsión de sal de 92%.

EJEMPLO 4

5. Se preparan tres membranas como en el ejemplo 2, pero con una duración de secado de 10 mn a 90°C bajo una presión reducida de 1 mm de mercurio. Se someten estas membranas a condiciones de osmosis inversa que son las del ejemplo 1 con presiones respectivamente de 50 bares, 100 bares y 140 bares.

10. Los caudales de líquido son respectivamente de 0,92 l/m²/24 horas, 2,2 l/m²/24 horas y 2,8 l/m²/24 horas; los grados de expulsión de NaCl son respectivamente de 99,7%; 99,4%; 99,5%.

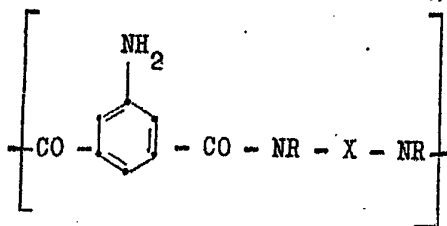
N O T A

15. 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
20. corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia nº PV.168.446 de fecha 2 de Octubre de 1.968, accogiéndose 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
25. por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEMBRANAS SEMIPERMEABLES, caracterizándose por lo siguiente:

30. 1º.- Procedimiento para la preparación de membranas semipermeables constituidas por poliamidas que presentan una pluralidad de motivos de fórmula general:

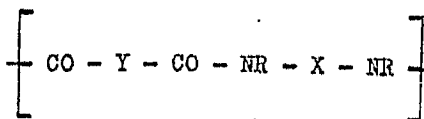
22 OCT. 1969

5.



asociados a motivos:

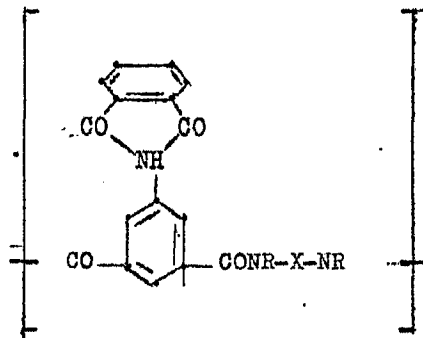
10.



15.

fórmulas en las que los símbolos X e Y, idénticos a diferentes, representan radicales orgánicos divalentes y R figura como hidrógeno o un radical alquilo inferior, cicloalquilo con 5 a 6 átomos de carbono en el ciclo, fenilo sustituido o no por agrupamientos alquilo inferior o bien incluso aralquilo, dos de los radicales R del agrupamiento -NR-X-NR- pueden unirse para formar un heterociclo con 2 átomos de nitrógeno, caracterizado porque se somete a la acción del hidrato de hidrazina un filme de poliamida que presenta motivos de fórmula general:

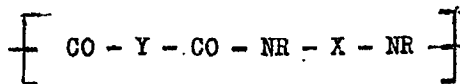
20.



25.

asociados o no a motivos:

30.





2ª.- Procedimiento para la preparación de membranas semipermeables, tal y como queda descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 OCT. 1969

RHONE-POLENC, S.A.

GOMEZ ACEBO Y MODER
Sr. D. Fermín F. Hernández Ruiz