

372255

PATENTE DE INVENCION

SC 3418

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

C-02
B



Memoria Descriptiva

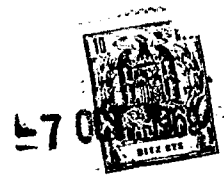
sobre:

Procedimiento para la preparación de membranas
semi-permeables.

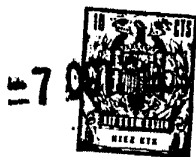
Solicitante: RHONE-POULENC S.A.,
entidad francesa, residente en
22, Avenue Montaigne, Paris 8e,
Francia.

La presente invención tiene por objeto un
procedimiento para la preparación de membranas semi-per-
meables a base de poliamidas fosforadas y la aplicación
de estas a la osmosis directa o a la osmosis inversa.

5. Las membranas semi-impermeables se carac-

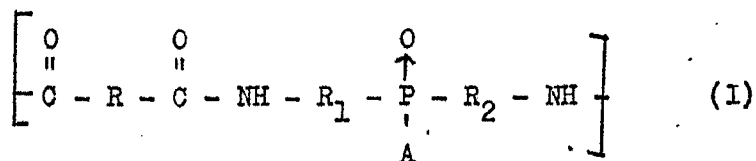


- terizan por su permeabilidad a los disolventes y su impermeabilidad o su pequeña permeabilidad a los solutos cuando se ponen en contacto con una solución. Según las condiciones de su utilización las membranas semi-permeables pueden encontrar dos tipos de aplicación, la osmosis directa y la osmosis inversa. Así 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 la osmosis directa. Si se ejerce sobre la solución salina una presión superior a la necesaria para impedir el paso del agua pura al agua salada, y que se denomina presión osmótica, se comprueba que el sentido de paso del agua se invierte; esta última se difunde a través de la membrana y no arrastra prácticamente nada o casi nada de soluto según la capacidad de la membrana para detener el soluto. Hay entonces osmosis inversa. Este fenómeno se utiliza con éxito para separar un disolvente de un soluto y mas especialmente para proceder al desalado del agua de mar.
- Las membranas semi-permeables mas 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 ra-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

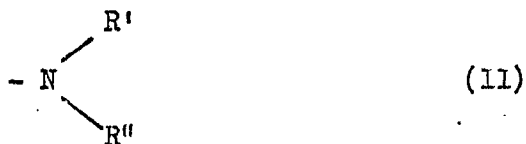


5. zón de su sensibilidad en la hidrólisis, lo que es particularmente molesto para su aplicación al desalado del agua de mar. Además se ha comprobado que la semi-permeabilidad de las membranas celulósicas es óptima cuando se conservan en agua, lo que complica su conservación.

10. Se ha encontrado ahora, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, membranas semi-permeables que resisten bien a la hidrólisis y que pueden conservarse en seco, caracterizadas porque están constituidas por poliamidas o copoliamidas que presentan una pluralidad de motivos de fórmula general:



15. en la que R, R₁ y R₂ son radicales divalentes hidrocarbonados idénticos o diferentes y A representa un grupo hidroxilo, un radical hidrocarbonado monovalente, un grupo alcoxi inferior o un grupo de fórmula general:



20. en la que R' y R'' idénticas o diferentes representan átomos de hidrógeno o radicales hidrocarbonados monovalentes.

Más específicamente R puede ser un radi-



5. cal alquileno, que comprende de 2 a 10 átomos de carbono como los radicales etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno; un radical cicloalquileno como el radical ciclohexileno-1,4 o un radical arileno como los radicales o-, m- o p-fenileno.

10. R_1 y R_2 pueden ser radicales alquilenos que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono como los radicales metileno, etileno, trietileno, hexametileno; radicales cicloalquileno o arileno como los radicales o-, m-, o p-fenileno sustituidos por átomos de halógenos o radicales alquilo tales como los grupos metilo o etilo.

15. A, puede representar un grupo alquilo que comprende de 1 a 10 átomos de carbono como en los grupos metilo, etilo, butilo; un grupo cicloalquilo como los grupos ciclopentilo y ciclohexilo; un grupo arilo como el grupo fenilo, un grupo alquilarilo como el grupo totilo o un grupo aralquilo como un grupo bencilo. Cuando A es un grupo alcoxi inferior, puede representar un grupo metoxi, etoxi, propoxi, butoxi.

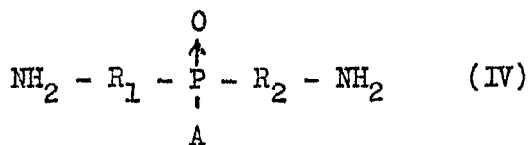
20. R' y R'' representan radicales alquilos que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono y principalmente radicales metilo, etilo, propilo. Las poliamidas que presentan motivos de fórmula (I) en la que A es un grupo hidroxilo o un grupo hidrocarbonado se preparan por policondensación, según los métodos habituales de uno o varios diácidos de fórmula general:

25.

30.



en la que R tiene el significado anteriormente indicado, de un anhídrido o de un cloruro de estos diácidos con una o varias diaminas de fórmula:



en la que R₁, R₂ tienen el significado ya indicado, y A es un grupo hidroxilo o un radical hidrocarbónico, eventualmente asociado a una diamina no fosforada.

5.

Como diácidos de fórmula (III) se pueden citar principalmente los ácidos succínico, adípico, ciclohexano dicarboxílico-1,4 los ácidos orto-ftáltico, isoftáltico y tereftáltico. Estos ácidos pueden utilizarse solos o en mezcla entre sí.

10.

Entre las diaminas de fórmula (IV) se puede citar el óxido de bis (m-aminofenil) metilfosfina, el óxido de bis (p-aminofenil)metilfosfina, el óxido de bis (m-aminofenil) fenilfosfina, el óxido de bis (amino-3 propil)fenilfosfina, el óxido de amino-3 propilamino-4 butilmetilfosfina, al ácido bis (m-aminofenil) fosfínico, el ácido bis (p-aminofenil) fosfínico.

15.

Como ejemplo de diaminas no fosforadas que pueden asociarse a las diaminas de fórmula (IV) para obtener copoliámidas que presentan motivos de fórmula (I) se puede citar la hexametilen diamina, la m- o la p-fenilen diamina, el bis (m-aminofenil) me-

20.

Como ejemplo de diaminas no fosforadas que pueden asociarse a las diaminas de fórmula (IV) para obtener copoliámidas que presentan motivos de fórmula (I) se puede citar la hexametilen diamina, la m- o la p-fenilen diamina, el bis (m-aminofenil) me-

25.

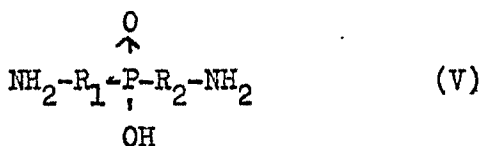


tano, el bis (b-aminofenil) metano el óxido de (m- o p-aminofenilo).

- 5. Poliamidas fosforadas que presentan motivos de fórmula (I) en la que A es un radical metilo R₁ y R₂ radicales p-fenileno y R un radical p-fenileno, octametileno o tetrametileno, se han descrito por T. Ya. MEDVED et al J. Polym. Sci. USSR 5 386 (1964); poliamidas fosforadas en las que R₁ y R₂ son grupos tri- o tetrametileno, R un grupo tetra- u octametileno y A un grupo metilo o fenilo, se han preparado por J. PELLON et al J. Polym. Sci. A¹ 3561 (1963).
- 10.

Las poliamidas fosforadas presentan motivos de fórmula (I) en la que A es un grupo hidroxilo y que se denominará a continuación poliamidas con motivos ácidos fosfínico, se obtienen por policondensación del o de los diácidos de fórmula (III) con la diamina de fórmula:

15.



20.

según los procedimientos clásicos de policondensación de los diácidos y de las diaminas.

25.

Se puede operar bien en solución homogénea, bien por policondensación interfacial. Un procedimiento que conviene particularmente bien, consiste en operar en solución orgánica; para esto la diamina de fórmula (V) se solubiliza en forma de su sal con una base orgánica terciaria como por



ejemplo la trietilamina y la trietanolamina.

Como disolvente se puede utilizar la dimetilformamida, la dimetilacetamida, el dimetilsulfóxido, la N-metilpirrolidona o la hexametilfosfotriamida.

5.

La temperatura de la reacción de policondensación varía según los compuestos puestos en contacto. Según los casos se puede operar a temperatura ambiente o a temperaturas mas elevadas que pueden llegar hasta 200°C; se puede igualmente operar a temperatura inferior a 20°C.

10.

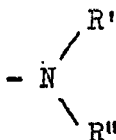
Las poliamidas fosforadas con motivos ácido fosfínico, son policondensados, con punto de reblandecimiento elevado, generalmente superior a 200°C, solubles en los disolventes orgánicos polares como la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona, la hexametilfosfotriamida, el dimetilsulfóxido y en las soluciones acuosas de bases alcalinas como la sosa, la potasa, el carbonato de sodio, de amoníaco o de bases orgánicas terciarias.

15.

20.

Las poliamidas con motivos de fórmula (I) en las que A es un grupo alquiloilo se obtienen por acción de un alcohol sobre la poliamida con motivos cloruro de ácido fosfínico el cual se prepara por reacción de la poliamida con motivos ácidos fosfínico con un agente de cloruración como el cloruro de tionilo. De la misma forma las poliamidas con motivos de fórmula (I) en las que A es un grupo

25.





se preparan por acción del amoníaco o de una amina como la metilamina, la dibutilamina sobre la poliamida con motivos cloruro de ácido fosfínico.

- Las membranas según la invención se preparan de forma en sí conocida, por ejemplo por colada de una solución de la poliamida en un disolvente conveniente sobre un soporte, después evaporación del disolvente. Igualmente se puede eliminar parcialmente el disolvente y 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 para la membrana. Tras 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 poróforo 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 poróforo se elimina después del filme por lavado por un disolvente apropiado. Como ejemplo de tal agente, se puede citar el cloruro de sodio y el perclorato de magnesio. Igualmente se puede incorporar en la solución de la poliamida de 0,1 a 2% de un generador de radicales libres como el peróxido de cumilo.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las membranas según la invención convienen particularmente para la osmosis inversa y presentan un gran interés para el desalado del agua

30..



7 OCT. 1937

de mar. Son particularmente fáciles de utilizar porque pueden conservarse sin precaución particular.

5. 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 interés industrial considerable.

- 10.
- 15.
20. Las membranas según la invención pueden realizarse en forma plana o tubular, por ejemplo en forma de haces de fibras cruzadas.

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

EJEMPLO 1 --

30. Se prepara una solución al 15% en dimetilacetamida de politereftalamida del óxido de bis-(m-aminofenil)metilfosfina, de viscosidad 120 poises medida a 25°C. Esta solución se cuele sobre una



7 OCT. 1969

5. placa de vidrio lisa de 40 cm x 22 cm. Se lleva el conjunto a una estufa y se le somete durante 1 hora a una temperatura de 85°C. bajo una presión reducida de 1 mm de mercurio, después durante 4 horas a una temperatura de 150°C bajo la misma presión. El conjunto se refrigera después y el filme se despega del soporte. Se obtiene de esta forma un filme transparente de 10 μ de espesor.

10. 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,

15. 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 elastómero silicona y de un fondo de metal equipado con tuercas de fijación y de un dispositivo de evacuación del agua que pasa a través de la membrana.

20. Se miden 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 sódico a 3,5 g/l, se ejerce después una presión sobre la solución. Se mide el caudal de la solución a la salida del aparato y se valora en este cloruro sódico de forma clásica. Para la membrana descrita anteriormente el caudal es de 4,52 l/m²/24 horas y el grado de expulsión de la sal del 87% bajo una presión de

25.

30.



100 bares. En las mismas condiciones bajo una presión de 50 bares el caudal de agua es de 2,76 l/m²/24 h y el grado de expulsión de la sal del 86%.

EJEMPLO 2 -

5. La membrana se prepara como en el ejemplo 1 pero a partir de una solución que comprende 0,2% en peso de peróxido de cumilo con relación al politereftalamida.

10. En las mismas condiciones de osmosis inversas que en el ejemplo 1 bajo una presión de 50 bares la membrana presenta un caudal de 2 l/m²/24 horas y un grado de expulsión de la sal de 98,7% bajo 50 bares.

EJEMPLO 3 -

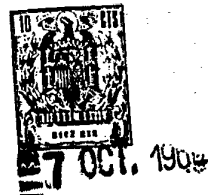
15. Se prepara una membrana como en el ejemplo 1, pero el filme se seca en primer lugar parcialmente por calentamiento a 85°C, bajo una presión reducida de 1 mm de mercurio durante 30 minutos, después se sumerge 5 minutos en agua a 85°C.

20. En las mismas condiciones de osmosis inversa que en el ejemplo 2 la membrana obtenida presenta un caudal de 75 l/m²/24 horas y un grado de expulsión de la sal de 89,4%.

EJEMPLO 4 -

25. Se prepara una copoliamida fosforada que presenta una pluralidad de motivos ácido fosfónico por policondensación del cloruro de tereftaloilo con una mezcla de 25 moles % de ácido bis(m-aminofenil)-fosfínico y de 75 moles % de bis(p-aminofenil) metano operando de la forma siguiente:

30.



5. Se hacen reaccionar durante 3 horas a -10°C , 1,55 g ($0,62 \times 10^{-2}$ moles) de ácido bis(m-aminofenil)fosfínico, 3,7 g ($1,8 \times 10^{-2}$ moles) de bis(p-aminofenil)metano 5 g ($2,5 \times 10^{-2}$ moles) de cloruro de tereftaloilo, en 50 cm³ de N-metilpirrolidona en presencia de 2 cm³ de trietilamina. Se introduce la masa reaccional en agua a 20°C para precipitar la copolitereftalamida. Se acidifica el conjunto hasta pH=1 por adición de ácido clorhídrico.
10. La poliamida se filtra después, se lava sobre filtro con agua destilada y se seca a 100°C bajo una presión reducida de 200 mm de mercurio.

15. De esta forma se obtienen 8,1 g de poliamida con motivos ácido fosfínico que presenta una viscosidad específica de 0,89 medida a 25°C bajo una solución al 1% en peso en una mezcla N-metilpirrolidona/hexametilfosfotriamina (25/75% en peso).

20. Se prepara una membrana de 10 μ de espesor por colada de una solución al 10% en la mezcla N-metilpirrolidona/hexametilfosfotriamida (25/75) sobre la placa de vidrio del ejemplo 1, se seca el filme 1/2 hora a 80°C , después se sumerge 5 minutos en agua a 80°C .

25. Se utiliza después la membrana así obtenida para realizar una osmosis inversa en el aparato del ejemplo 1 y bajo una presión de 55 bares.

La membrana proporciona un caudal de 10 l/m²/24 horas y un grado de expulsión de sal del 93%.



7 Oct. 1969

EJEMPLO 5 -

5. Se procede a un ensayo de osmosis directa en un aparato que consiste en una célula de vidrio constituída por dos compartimentos cilíndricos separados por la membrana semi-permeable, de capacidad igual a 100 cm³. Cada compartimento está coronado por un tubo de vidrio graduado colocado sobre un cuello esmerilado. En cada compartimento la agitación está asegurada por un agitador magnético.
10. Se prepara una membrana de 10 μ de espesor operando como en el ejemplo 3; se llena uno de los compartimentos de la célula con una solución acuosa de nitrato de sodio con 1 mol/litro y el otro compartimento con una solución de urea con 0,5 moles/l. Se observa un paso de la solución de urea a la solución de nitrato. El caudal está determinado por medio del tubo graduado en el que el nivel de líquido se eleva progresivamente. Este caudal es de 20 l/m²/24 horas. La concentración de la solución que pasa a través de la membrana es igual a la de la solución de urea inicial.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 6 -

25. Se opera como en el ejemplo precedente reemplazando la solución de urea por una solución acuosa que comprende 0,33 moles/l de urea y 0,33 moles/l de cloruro sódico. El caudal de agua a través de la membrana es de 13 l/m²/24 horas, el grado de expulsión de NaCl del 80% y la concentración de urea en la solución que atraviesa la membrana de 0,6 moles/litro.
- 30.



EJEMPLO 7 -

5. Se opera como en el ejemplo 5, pero reemplazando la solución de NaNO_3 con 1 mol/l por una solución de NaNO_3 a 5 moles/l y la solución de urea por una solución de NaCl a 0,33 moles/l. El caudal de agua que atraviesa la membrana es de 99 l/m²/24 horas con un grado de expulsión del NaCl del 99,5%.

EJEMPLO 8 -

10. Se opera como en el ejemplo 7, pero reemplazando la solución de NaNO_3 por una solución de levulosa de 2 moles/litro. Se obtienen los mismos resultados.

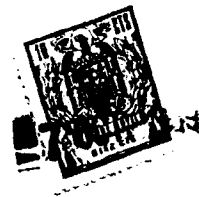
EJEMPLO 9 -

15. Se opera como en el ejemplo 5 reemplazando la solución de urea por una solución acuosa de 0,28 moles/litro de cloruro de magnesio. El caudal de agua es de 15 l/m²/24 horas y el grado de expulsión de MgCl_2 del 97%.

20. Cuando se reemplaza la solución de MgCl_2 por una solución acuosa a 0,025 moles/litro de MgSO_4 el caudal de agua es de 52 l/m²/24 h. con un grado de expulsión del 96%.

EJEMPLO 10 -

25. Se prepara una membrana como en el ejemplo 4 por medio de la politereftalamida derivada de la mezcla ácido bis(m-aminofenil)fosfínico/bis(p-aminofosfinil)metano después se repite por medio de esta membrana el ensayo de osmosis descrito en el ejemplo 7. El caudal de agua es de 40 l/m²/24 h. y el grado de expulsión de NaCl de 99,5%.
- 30.



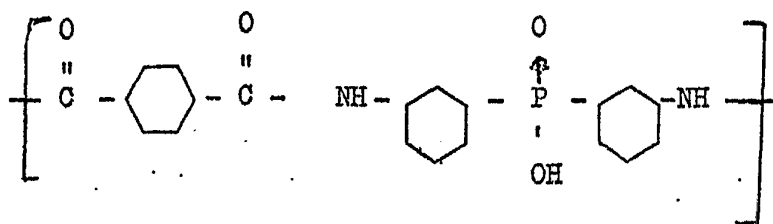
EJEMPLO 11 -

Se prepara la politereftalamida del ácido bis(m-aminofenil)fosfínico de la forma siguiente:

5. En un matraz de 1 litro equipado con un sistema de agitación, se cargan 400 cm³ de dimetilformamida 49,6 g (0,2 moles) de ácido bis(m-aminofenil)fosfínico y 55 cm³ de trietilamina. Se lleva la temperatura del contenido del matraz a 40°C. para
10. completar la disolución, después se introducen en 30 minutos 40,6 g (0,2 moles) de cloruro de tereftaloilo. Se prosigue la agitación durante 3 h a 20°C, después se deja reposar 12 horas. Se añade el contenido del matraz a 2 l de agua después se acidifica el conjunto hasta pH=1 por adición de ácido clorhídrico. Se
15. obtiene de esta forma un precipitado que se separa por filtración, se lava con agua y se seca a 100°C. bajo una presión de 200 mm de mercurio.

20. De esta forma se recogen 71 g de producto de punto de reblandecimiento 290°C, que presenta una viscosidad específica de 0,223 (solución al 1% en dimetilsulfosido a 25°C) y cuyo espectro infrarrojo está de acuerdo al de un producto que presenta una pluralidad de agrupamientos de fórmula:

25.





Operando como en el ejemplo 3 se prepara una membrana semi-permeable de 10μ de espesor a partir de una solución al 15% en dimetilacetamida.

5. Un ensayo de osmosis directa conduce en las condiciones del ejemplo 7 a dar un caudal de agua de $100 \text{ l/m}^2/24 \text{ h}$ y un grado de expulsión de NaCl del 90%.

EJEMPLO 12 -

10. Se prepara una copoliamida derivada del ácido tereftálico, del óxido de metil bis(m-aminofenil)fosfina y del diaminodifenilmetano operando de la forma siguiente:

15. En un matraz de 500 cm^3 con tres tubuladuras, equipado con un dispositivo de agitación, de una ampolla de colada de 100 cm^3 con entrada de nitrógeno, un refrigerante con aire y un dispositivo de refrigeración, se cargan 170 cm^3 de dimetilacetamida, $9,9 \text{ g}$ ($0,5 \times 10^{-1}$ moles) de diaminodifenilmetano, $12,3 \text{ g}$ ($0,5 \times 10^{-1}$ moles) de óxido de metil bis(m-aminofenil)fosfina. Se agita a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno hasta disolución de las diaminas. Se refrigera entonces el contenido del matraz a -20°C después se añaden $20,3 \text{ g}$ (10^{-1} moles) de cloruro de tereftaloilo y 30 cm^3 de dimetilacetamida. La temperatura se eleva a -8°C . Se mantienen estas condiciones durante 4 horas después se deja el contenido del matraz recalentarse a 20°C .

20. Una muestra de la solución límpida así obtenida se trata de la manera siguiente:
- 30...



5. La poliamida se precipita por adición del colodión en agua. Se obtiene tras filtración, lavado con agua, hasta desaparición de los iones cloruro y secado, un polímero blanco de viscosidad específica igual a 1,5 medida sobre una solución al 1% en la mezcla hexametilfosfotriamida/dimetilacetamida (20/80 en peso) a 25°C.

10. La solución obtenida por policondensación se filtra y desgasifica. A partir de esta solución se preparan membranas según dos técnicas:

15. A/ - Se prepara una membrana de 10 μ de espesor por colada de la solución obtenida sobre una placa de vidrio, eliminación total del disolvente por secado y estufado bajo vacío operando como en el ejemplo 1.

20. B/ - Se prepara una membrana de 10 μ de espesor por colada de la solución obtenida sobre una placa de vidrio, después secado parcial por calentamiento a 80°C bajo presión reducida durante un tiempo variable y coagulación en agua a 80°C durante 5 minutos. De esta forma se ha preparado una serie de membranas para las que el secado parcial ha tenido una duración de 30 a 120 minutos.

25. Las diferentes membranas se han utilizado para el desalado de solución acuosa de cloruro de sodio que contiene 35 g/l de NaCl, es decir de concentración de sal próxima a la del agua de mar. Los resultados obtenidos están indicados en la tabla siguiente (el aparato utilizado es el que se ha descrito en el ejemplo 1).
- 30.

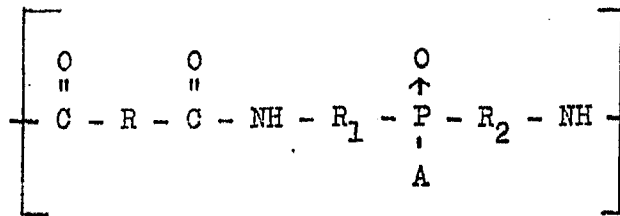


Tipo de membrana	Presión utilizada en bares	Grado de expulsión en %	Caudal en l/m ² /24 h.
A	75	98,8	0,4
B con secado de 30 mn	d°	99,5	4,1
B con secado de 120 mn	d°	99,8	5,7

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 corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia nº PV. 168.986 de 7 de octubre de 1.968
5. acogíndose, 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: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEMBRANAS SEMI-PERMEABLES; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª - Procedimiento para la preparación de membranas semi-permeables constituidas por poliamidas o copoliamidas que presentan una pluralidad de motivos de fórmula general:
15. 20.

7 OCT 1952



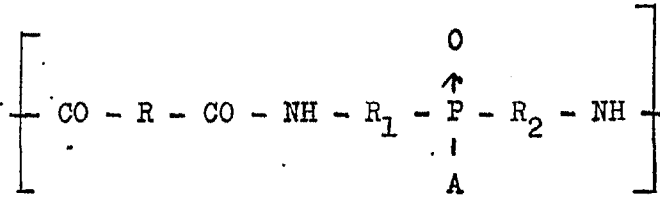
en la que R, R₁ y R₂ son radicales divalentes hidrocarbonados idénticos o diferentes y A representa un grupo hidroxilado, un radical hidrocarbonado monovalente, un grupo alcoxi inferior o un grupo de fórmula general:

5.



en la que R' y R'' idénticas o diferentes representan átomos de hidrógeno o radicales hidrocarbonados monovalentes, caracterizado porque se cuele una solución de una poliamida que contiene una pluralidad de motivos de fórmula general:

10.



sobre un soporte y después se evacua el disolvente.

2ª - Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se evapora parcialmente el disolvente y después se sumerge el filme en un líquido no disolvente de la poliamida.

15.

3ª - Procedimiento para la preparación de membranas semi-permeables, tal y como queda sus-



tancialmente descrito en la presente Memoria.

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

Madrid,

7 OCT. 1969

RHONE-POULENCY S.A.,

GÓMEZ ACEBO Y MODER
a. B. Firmado: F. Hernández Ruiz