

379197

PATENTE DE INVENCION
SC 3538/3682.

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	
CLASE	B01 608
SUBCLASE	J J



30 NOV. 1972

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS INTERCAM-
BIADORAS DE CATIONES

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

La presente invención se refiere a nuevas resinas intercambiadoras de cationes derivados de polimeros del tipo polisulfonas, así como a las membranas derivadas de estas resinas y sus aplicaciones.

5. Se sabe que las membranas intercambiadoras de -

BAD ORIGINAL

379197

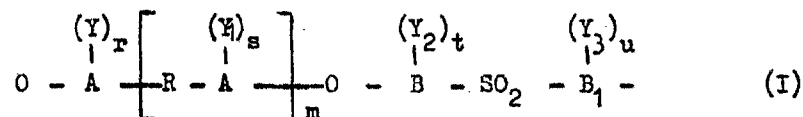


iones han adquirido una gran importancia industrial en razón de las posibilidades que ofrecen para la realización de numerosos problemas, en particular el desalado del agua de mar y otros líquidos salinos, así como la realización de ciertas pilas con combustibles.

5. Ciertas utilizations o condiciones de utilización particulares de las membranas requieren de su parte una buena resistencia frente a diversos agentes exteriores tales como los ácidos, los álcalis, los oxidantes.

10. De este modo las membranas de electrodos (membranas que constituyen una de las paredes de los compartimentos anódico o catódico de un electrodo-dializador) deben poder resistir a los agentes ácidos o alcalinos; por otra parte el fraccionamiento por electrodiálisis u osmosis de soluciones salinas que contienen oxidantes, requieren membranas que resistan a estos oxidantes.

15. Se han encontrado ahora nuevas resinas intercambiadoras de iones que contienen motivos de fórmula general



20. en la que los símbolos A, B, B₁, idénticos o diferentes, representan radicales aromáticos de los cuales al menos uno está sustituido por un radical hidroxisulfonilo; los símbolos Y o Y₁, idénticos o diferentes, representan radicales sustituyentes inertes a la sulfonación; los símbolos Y₂ e Y₃, idénticos o diferentes, representan radicales captadores de electrones; los símbolos r, s, t y u, idénticos o diferentes representan números enteros que van de 0 a 4 inclusive, uno al menos de entre ellos es inferior a 4; m es igual a 0 ó 1 R representa un enlace de valencia o un radical elegido del grupo constituido por -CO-, -O-,
 25. -SO₂ y los radicales orgánicos divalentes hidrocarbonados.
 30.



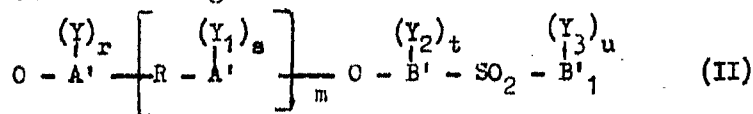
A título ilustrativo de los radicales A, B y B₁ pueden representar radicales fenilos, tales como el radical p-fenilo, uno al menos de estos radicales está sustituido por uno o varios radicales hidroxisulfonilo (-SO₂H) denominados también agrupamientos sulfónicos; Y e Y₁ pueden representar radicales alquilos o alquiloilos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o átomos de halógeno (F, Cl, Br ó I); Y₂ e Y₃ pueden representar radicales nitro, fenilsulfonilo, alquilsulfonilo trifluorometilo, nitroso, piridilo; cuando R representa un radical hidrocarbonado divalente puede representar radicales alquilenos o alquilidenos que tengan por ejemplo 1 a 7 átomos de carbono o radicales cicloalquilenos que tengan por ejemplo 5 a 7 átomos de carbono o arilenos tales como fenilenos o metilfenilenos.

5.

10.

Estas resinas intercambiadoras de iones se obtienen por tratamiento por un agente de sulfonación de poliariletersulfonas que contienen motivos de fórmula general

15.



en la que los símbolos Y, Y₁, Y₂, Y₃, m, r, s, t y u tienen los significados ya dados y los símbolos A', B', B'₁, idénticos o diferentes, representan radicales aromáticos, en particular radicales fenilenos, tal como p-fenileno. Uno al menos de los radicales A', B' y B'₁ difiere respectivamente de los radicales A, B y B₁ puesto que al menos uno de los radicales A, B ó B₁ está obligatoriamente sustituido por un radical hidroxisulfonilo.

20.

Cuando la reacción de sulfonación de la poliariletersulfona es incompleta, pueden subsistir en la resina intercambiadora de iones motivos (II) de la poliariletersulfona de partida. Las poliariletersulfonas de partida están descritas en la patente francesa 1.407.301.

25.

Como reactivos utilizables para la sulfonación de poliariletersulfonas, se puede citar el ácido clorosulfúrico, el anhídrido sulfú-

30.



rico, los productos de adición del anhídrido sulfúrico con bases de Lewis que comprenden el oxígeno como átomo donador de electrones, el ácido sulfúrico, los eleúms.

5. A título de reactivos preferentes de sulfonación, es preciso citar el ácido clorosulfúrico o el anhídrido sulfúrico.

10. Según los procedimientos preferidos, se utiliza el reactivo de sulfonación a una temperatura comprendida entre -50 y $+80^{\circ}\text{C}$, de preferencia entre -10 y $+25^{\circ}\text{C}$, y en solución en un disolvente de las poliariletersulfonas que sea inerte frente a reacciones de sulfonación. Como disolvente de este tipo se pueden citar los disolventes clorados tales como el cloruro de metileno, el cloroformo, el dicloro-1,2 etano, el tetracloro-1, 1, 2, 2-etano. El agente sulfonante se utiliza generalmente en cantidad tal que la relación del número de átomo de azufre del agente sulfonante sobre el número de átomos de azufre de la poliariletersulfona esté comprendido entre 0,4 y 5, de preferencia entre 0,6 y 2.

15. Cualquiera que sea el procedimiento de sulfonación de poliariletersulfonas, el grado de agrupamientos sulfónicos fijados puede ser modificado ajustando las condiciones de sulfonación, y en particular la temperatura, la duración de reacción y la concentración de los reactivos.

20. Las resinas intercambiadoras de iones según la invención, que son susceptibles de constituir diafragmas separadores de compartimentos en un electrodiálizador, comprenden un grado de agrupamientos ácido sulfónico comprendido entre 0,1 a 5 miliequivalentes por gramo de resina seca. Para separar los compartimentos no situados en las extremidades de

25. un electrodiálizador, se utilizan preferentemente membranas a base de resinas que tengan un grado de agrupamientos ácido sulfónico comprendido entre 1 y 2 miliequivalente por gramo de resina seca. Para constituir membrana de electrodos, las resinas que contienen grados de agrupamientos ácido sulfónico inferiores a 1 miliequivalente por gramo convienen igualmente.

30.



379197

El número de motivos de fórmula (I) y (II) contenidos en una cadena macromolecular de resina según la invención es en general y en promedio superior a 30 y de preferencia comprendido entre 50 y 80.

5. Las resinas según la invención son generalmente solubles en los disolventes polares tales como la dimetilformamida (DMF), el nitrobenzeno, la preparación de membranas se efectúa ventajosamente por colada de una solución de resina según la invención sobre una superficie que tenga la forma deseada para la membrana, seguido de una evaporación del disolvente. Efectuando la colada sobre una trama tal como tejido o rejilla, se obtienen membranas reforzadas.

10. Además de su resistencia a los agentes alcalinos, ácidos u oxidantes, las resinas según la invención presentan una buena estabilidad dimensional frente a los disolventes acuosos.

15. Las resinas según la invención pueden finalmente someterse a una reticulación, por ejemplo por medio de hidrocarburos dihalogenados en presencia de catalizadores de Friedel-Crafts.

20. Las resinas según la invención pueden utilizarse para todas las aplicaciones que necesitan la presencia de resinas intercambiadoras de cationes que resistan a los agentes ácidos o básicos y/o a las temperaturas elevadas: este es el caso principalmente de la catálisis de las reacciones orgánicas.

25. Las resinas intercambiadoras de iones en forma de membranas pueden utilizarse en las pilas con combustibles así como en electrodiálisis, principalmente en forma de membranas que limitan el compartimento catódico de un electrodiálizador; finalmente pueden utilizarse en ósmosis, y este punto constituye otro objeto de la invención.

30. Se ha encontrado en efecto que se pueden fraccionar los diferentes constituyentes de soluciones por ósmosis directa o inversa por medio de membranas semi-permeables, estando caracterizado el citado fraccionamiento porque las citadas membranas semi-permeables son las membra-



nas de poliariletersulfonas sulfonadas descritas anteriormente.

- Los procedimientos de fraccionamiento por osmosis pueden aplicarse a las soluciones más diversas. A título no limitativo, se pueden citar principalmente las soluciones salinas tales como el agua de mar, las aguas usadas en la industria; las soluciones en las que el soluto es una molécula o macromolécula orgánica, tales como las soluciones azucaradas, las soluciones que contienen enzimas, proteínas, ácidos nucleicos y otros productos termolábiles; las soluciones contienen a la vez sales y moléculas orgánicas tales como los jugos alimenticios, jugos azucarados, jugos de frutos, jugos de charcuteria, suero; todas estas soluciones pueden contener además elementos insolubles en suspensión.
- 5.
- 10.

- El fraccionamiento por osmosis puede ser total o parcial; según el caso, el producto purificado buscado puede ser el disolvente o el soluto; en este último caso, se trata entonces de una operación de concentración o enriquecimiento. Cuando el soluto es macro-molecular, la osmosis se designa algunas veces por el término de de ultrafiltración.
- 15.

El fraccionamiento de constituyentes de solución por osmosis por medio de membranas semipermeables es una técnica conocida de una manera general. La osmosis puede ser directa o inversa.

- La técnica de osmosis directa consiste en poner la solución a fraccionar o enriquecer en uno de los compartimentos de una célula dividida en dos por una membrana semi-permeable, el segundo compartimento está lleno con el disolvente de la citada solución, o bien por una solución de presión osmótica inferior a la del primer compartimento; se observa entonces una migración del disolvente del compartimento que contiene la solución de menor presión osmótica hacia el compartimento que contiene la solución de mayor presión osmótica.
- 20.
- 25.

- La técnica de osmosis inversa consiste en aplicar una presión sobre una solución que baña una de las caras de una membrana semipermeable, y recoger del otro lado de la citada membrana el o los cons-
- 30.



tituyentes de la solución original que haya migrado a través de la membrana. A título de ejemplo no limitativo, cuando la solución original es una solución acuosa, de sal o azúcar, el constituyente que migra a través de la membrana semi-permeable es en general el agua.

5. Las presiones aplicadas, en osmosis inversa, sobre la solución a fraccionar están comprendidas generalmente entre 30 y 150 bares, de preferencia entre 60 y 110 bares.

10. Los aparatos que permiten utilizar las membranas de poliarietersulfonas sulfonadas son de cualquier tipo conocido. En particular se pueden utilizar los aparatos descritos en la obra de Ulrich Merten "Desalation by reverse osmosis" páginas 239 a 270 (1.966; Ed, The Riverside Press).

15. Las membranas de poliarietersulfonas sulfonadas pueden utilizarse principalmente en forma plana, o en forma tubular, o incluso en forma de fibras huecas; pueden utilizarse tal cuales o en asociación con un soporte de refuerzo (tramas; depósito por electrofóresis de una película delgada de poliarietersulfonas sulfonada sobre un soporte poroso).

20. Los perfeccionamientos de estas membranas y principalmente su caudal de permeato, puede variar bajo la influencia de diversos factores, principalmente su espesor y su estructura: por ejemplo se pueden utilizar membranas disimétricas, es decir membranas que posean una capa densa que juegue el papel de una membrana semipermeable de pequeño espesor, y una capa porosa que juegue el papel de soporte de refuerzo; tales membranas pueden prepararse por colada de una solución de poliarietersulfona sulfonada y después coagulación de una de las caras del filme impregnada de disolvente así obtenido; esta coagulación puede efectuarse por ejemplo por disminución de temperatura o por acción de un no disolvente.

25. Las membranas según la presente invención presentan una estabilidad química suficiente para poder utilizarse en el fraccionamiento

30.

379197



o el enriquecimiento de soluciones ácidas o alcalinas; presentan igualmente un buen grado de expulsión

$$\frac{100(\text{concentración de la solución tras osmosis})}{\text{concentración de la solución antes de la osmosis}}$$

5. además, cuando tienen una estructura simple, es decir no disimétrica, tienen un grado de expulsión que les hace directamente utilizables en forma de fibras huecas.

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

10. 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 lámina de líquido del mismo espesor y de la misma superficie que la membrana, en posición perpendicular al eje de la vena. En el presente caso esta resistencia de sustitución se mide en una solución acuosa de KCl 0,6 M; se expresa en ohm.cm².
15.

b) Permeabilidad: se trata de la aptitud de la membrana a no dejar pasar mas que los cationes con exclusión de los aniones. Esta permeabilidad 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 se ha saturado previamente por una solución acuosa 0,6 M de KCl.
20.

La fórmula que da la permeabilidad en porcentaje es:

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

25. en la que t^+ es el número de transporte del ión K⁺ y t^- el número de transporte de este mismo ión en la membrana.

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

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

30.



con R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

F = constante de Faraday (96.409 culombios por equivalente gramo)

a₁ = actividad del electrolito en el compartimento más concentrado (calculada a partir de la concentración de electrolito y del coeficiente de actividad).

a₂ = actividad del electrolito en el compartimento menos concentrado

5.

c) Resistencia al desgarrar: se la mide según la norma PN

AFNOR Q 0314 relativa a los ensayos de papel y cartones. Una membrana fijada sobre un marco-soporte que deje una superficie libre de 10 cm², se somete a la acción de una presión hidráulica por intermedio de una membrana de caucho. Se mide la presión hidráulica (en bares) tras desgarre, así como la flecha en mm de la membrana curvada en el momento de la rotura.

10.

d) Capacidad de intercambio teórica: se lava la membrana

por medio de una solución de sosa N/10 y se valora la cantidad de sosa que no ha sido absorbida. Por diferencia se deduce el número de moles de sosa retenida por la resina; la relación de este número de moles (expresada en miliequivalentes, en abreviatura meq) el peso de resina seca es la capacidad de intercambio de la membrana.

15.

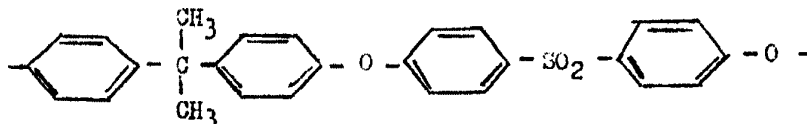
20.

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

EJEMPLO 1

Se constituye una solución A disolviendo 12,5 g de poliarietersulfona en 150 cm³ de dicloro-1,2 etano (DCE). La poliarietersulfona utilizada comprende una pluralidad de motivos de fórmula:

25.



30.

y una velocidad de desprendimiento en estado fundido (medida según la

- 10
379197



norma ASTM D 1238) de 0,7 g/mn.

Se constituye una solución B disolviendo 3,3 g de ácido clorosulfúrico (ClSO_3H) en 30 cm³ de DCE.

5. En un matraz de 500 cm³ provisto de un agitador, mantenido a -10°C y contiene 50 cm³ de DCE, se introducen las dos soluciones A y B simultáneamente y progresivamente (en una hora) y bajo viva agitación (436 vueltas/mn). Se mantiene la agitación y la temperatura durante aún 4 horas. Se filtra el precipitado y lava con 100 cm³ de DCE. Se le redissuelve en 50 cm³ de dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente. Se vierte esta solución en 500 cm³ de agua. Se filtra y lava 3 veces con 10. 300 cm³ de agua cada vez. Se seca a 60°C bajo 100 mm de mercurio. Se obtienen de este modo 6 g de polisulfona sulfonada.

15. Se disuelven a temperatura ambiente 3 g de esta polisulfona sulfonada en 20 cm³ de DMF. Esta solución se cuele a temperatura ambiente sobre una placa de vidrio cuadrada de 10 cm de lado. Se seca a 50°C.

20. Se obtiene de este modo una membrana M_1 de espesor 0,2 mm, que tiene una capacidad de intercambio teórico de 0,6 meq/g de resina seca, una permselectividad de 96%, una resistencia de sustitución de 48 μcm^2 y una presión de desgarre de 6,7 bares (flecha: 9,3 mm).

20. Sometida a la acción de un baño de agua, la membrana M_1 presenta un alargamiento lineal de 1%.

25. Tras inmersión durante 168 horas a 70°C en ácido sulfúrico 2 N, la membrana M_1 posee una permselectividad de 89%, una resistencia de sustitución de 33 μcm^2 y una presión de desgarre de 5 bares (flecha: 12,7 mm). Tras inmersión durante 168 horas a 70°C en sosa normal, la membrana M_1 posee una permselectividad de 87%, una resistencia de sustitución de 24 μcm^2 y una presión de desgarre de 4,9 bares (flecha: 4,9 mm).

30. Tras inmersión en un baño de ácido nítrico 3 N durante 168 horas a 25°C después de 6 horas a 100°C la membrana M_1 posee una permselectividad de 89% y una resistencia de sustitución de 33 μcm^2 .



EJEMPLO 2

Se preparan dos soluciones A y B como en el ejemplo 1.

5. En un matraz de 500 cm³ provisto de un agitador, mantenido a 0°C y que contiene 50 cm³ de DCE, se introducen las dos soluciones A y B simultaneamente y progresivamente (en una hora) y bajo viva agitación (436 vueltas/mm). Se mantiene la agitación y la temperatura durante 4 horas más. Se filtra el precipitado y se lava con 100 cm³ de DCE. Se le disuelve en 50 cm³ de DMF. Esta solución en DMF se vierte en 500 cm³ de agua. Se concentra a 50°C bajo vacío parcial (20 mm de mercurio) hasta un peso de 35 g. Se añaden 100 cm³ de acetona.

Se filtra el precipitado formado y se lava 3 veces con 200 cm³ de acetona cada vez. Se seca a 60°C bajo 100 mm de mercurio.

Se obtienen de este modo 16,2 g de polisulfona sulfonada.

15. Se disuelven a 60°C, 9 g de esta polisulfona sulfonada en 90 cm³ de DMF. Esta solución se cuele sobre una placa de vidrio de 300 cm². Se seca a 50°C.

La membrana M₂ obtenida tiene un espesor de 0,19 mm, una capacidad de intercambio teórico de 1 meq/g, una permselectividad de 88%, una resistencia de sustitución de 6 cm² y una presión de desgarre de 4 bares (flecha: 9 mm).

20.

Tras tratamiento de 168 h en ácido sulfúrico 2 N a 70°C, la membrana M₂ posee una permselectividad de 84%, una resistencia de sustitución de 3 cm², una presión de desgarre de 5,5 bares (flecha: 10,5 mm).

25.

Tras un tratamiento de 168 h a 70°C en sosa normal, la membrana M₂ posee una permselectividad de 85%, una resistencia de sustitución de 3 cm² una presión de desgarre de 3,5 bares (flecha: 6,5 mm).

30.

Tras un tratamiento con ácido nítrico 3 N durante 168 h a 25°C y a continuación durante 6 horas a 100°C, la membrana M₂ posee una permselectividad de 82% una resistencia de sustitución de 8 cm², una



presión de rasgado de 4,5 bares (flechas: 5 mm)

EJEMPLO 3

5. Se separa una solución A como en el ejemplo 1 y una solución B₃ por disolución de 2,5 g de ácido clorosulfúrico en 30 cm³ de DCE.

10. En un matraz de 500 cm³ provisto de un agitador, mantenido a +25°C y que contiene 50 cm³ de DCE, se introducen dos soluciones A y B₃ simultaneamente y progresivamente (en una hora) y bajo viva agitación (436 vueltas/mn). Se prosiguen las operaciones de sulfonación, de aislamiento y de conformado en forma de membranas como en el ejemplo 2.

15. Se obtiene una membrana M₃ de espesor 0,25 mm, que tiene una capacidad de intercambio teórica de 0,75 meq/g, una permselectividad de 84%, una resistencia de sustitución de 27 cm² y una presión de rasgado de 6,7 bares (flecha: 8,8 mm).

20. Sometida a la acción de un baño de agua, la membrana M₃ presenta un alargamiento lineal de 1%.

Tras tratamiento durante 168 horas a 70°C en ácido sulfúrico 2 N, la membrana M₃ posee una permselectividad de 83%, una resistencia de sustitución de 31 cm², una presión de rasgado de 4,2 bares (flecha: 4,5 mm).

Tras tratamiento durante 168 horas a 70°C en sosa normal, la membrana M₃ posee una permselectividad de 87%, una resistencia de sustitución de 21 cm², una presión de rotura de 3,4 bares (flecha: 3,5 mm).

25. Tras tratamiento por ácido nítrico 3 N durante 168 horas a 25°C y después durante 6 horas a 100°C, la membrana M₃ posee una permselectividad de 81%, una resistencia de sustitución de 27 cm², una presión de rotura de 4 bares (flecha: 3,7 mm).

EJEMPLO 4

30. Operando como en el ejemplo 2, pero a una temperatura de



sulfonación de 25°C, se obtienen 13 g de poliariletersulfona sulfonada.

Se disuelven a 60°C, 9 g de este polisulfona sulfonada en 90 cm³ de DMF. Esta solución se cuele a temperatura ambiente sobre una placa de vidrio de 300 cm².

- 5. Se obtiene una membrana M₄ que tiene una capacidad de intercambio teórica de 1,1 meq/g, un espesor de 0,3 mm, una permselectividad de 82%, una resistencia de sustitución de 4~.cm², una presión de rotura de 2 bares (flecha: 3 mm).

EJEMPLO 5

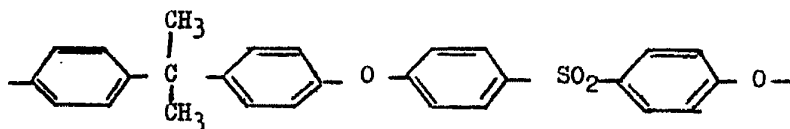
- 10. Se prepara una solución A idéntica a la del ejemplo 1 y una solución B₅ por disolución de 2,26 g de SO₃ (obtenido por destilación de oleúm) en 30 cm³ de DCE.

A 50 cm³ de DCE mantenido a -10°C bajo viva agitación (436 v/mn), se añaden simultáneamente y progresivamente en una hora las dos soluciones A y B₅. Se mantiene la temperatura y la agitación 4 horas más. Se filtra, se lava el precipitado con 100 cm³ de DCE, se seca a 25°C bajo vacío parcial (100 mm de mercurio); se lava 3 veces con 250 cm³ de agua cada vez y se seca a 60°C bajo vacío parcial (100 mm de mercurio) durante 15 horas.

- 20. Se obtiene 11 g de polisulfona sulfonada, que tiene una capacidad de intercambio teórica de 0,75 meq/g.

EJEMPLO 6

- 25. Se constituye una solución A disolviendo 12,5 g de poliariletersulfona en 150 cm³ de dicloro-1,2 etano (DCE). La poliariletersulfona utilizada comprende una pluralidad de motivos de fórmula:



- 30. y una velocidad de desprendimiento en estado fundido (medida según la norma ASTM 1238) de 0,7 g/mn.



Se constituye una solución B disolviendo 3,3 g de ácido clorosulfúrico (ClSO_3H) en 30 cm^3 de DCE.

5. En un matraz de 500 cm^3 , provisto de un agitador, mantenido a -10°C y que contiene 50 cm^3 de DCE, se introducen las dos soluciones A y B simultáneamente y progresivamente (en una hora) y bajo viva agitación (436 vueltas/mn).

10. Se mantienen la agitación y la temperatura durante 4 horas más. Se filtra el precipitado y lava con 100 cm^3 de DCE. Se le redisuelve en 50 cm^3 de dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente. Se vierte esta solución en 500 cm^3 de agua. Se filtra y lava 3 veces con 300 cm^3 de agua cada vez. Se seca a 60°C bajo 100 mm de mercurio. Se obtienen de este modo 6 g de polisulfona sulfonada.

15. Se disuelve entonces 1 g de esta polisulfona en 30 cm^3 de DMF a temperatura ambiente, después se cuele sobre una placa de vidrio de 300 cm^2 y se seca en estufa a 60°C durante 18 horas. La membrana obtenida, que tiene un espesor de 30 μ se despega de la placa de vidrio y se sumerge en agua: se alarga linealmente aproximadamente 1%.

Se utiliza esta membrana en una operación de osmosis inversa para el desalado de una salmuera de 35 g/litro de NaCl.

20. Par hacer esto, se coloca la membrana en el dispositivo de la figura 1; la superficie de membrana a través de la cual se efectúa la permeación es igual a 50,2 cm^2 .

25. Este aparato de la figura 1 comprende un cilindro (1) asociado a un soporte (2) y que contiene la solución (3) a desalar. La membrana semi-permeable (4), en contacto con la solución (3), está soportada por una placa porosa (5) no semi-permeable. Esta placa porosa se elige de manera que no entrañe deformación mecánica de la membrana (4) y no se oponga al paso de los líquidos una resistencia sustancial.

30. Dos juntas tóricas (6) aseguran la estanquidad de la instalación. Con el fin de asegurar la homogeneidad de concentración de la



solución (3) principalmente en las proximidades de la membrana (4), un agitador magnético (7) hace girar una barra imantada (8) separada de la membrana (4) por la rejilla de protección (9).

5. Diversas canalizaciones están ramificadas sobre el aparato anteriormente descrito: la canalización (10) permite la alimentación en solución a desalar. La canalización (11) une el aparato con una fuente de gas bajo presión por intermedio del manómetro (12). Las canalizaciones (13) y (14) permiten efectuar extracciones o el vaciado, y la canalización (15) permite el paso del permeato.

10. Se aplica durante 47 horas una presión de 60 bares sobre la salmuera a 24°C. Se recoge el permeato con un caudal de 0,75 litros/día-m², el grado de expulsión es de 86%.

EJEMPLO 7

15. Se constituye una solución A₇ disolviendo en 100 cm³ de DMF 12,5 g de poliariletersulfona semejante a la del ejemplo 1.

Se constituye una solución B₇ disolviendo 2,26 g de anhídrido sulfúrico en 50 cm³ de DMF, después vertiendo bajo agitación esta solución en una mezcla mantenida a + 5°C de 2,5 g de dioxano con 50 cm³ de DCE.

20. En un matraz de 500 cm³ mantenido a + 40°C, se introducen bajo agitación simultáneamente y progresivamente en 10 mn. Se filtra. El precipitado se disuelve en 50 cm³ de DMF a 25°C. Se vierte en 500 cm³ de acetona; se filtra y lava el precipitado por tres veces 100 cm³ de acetona y se seca.

25. Se obtienen 10,5 g de polisulfona sulfonada que tenga un contenido en agrupamientos sulfónicos de 0,89 meq/g.

30. Se prepara una membrana como en el ejemplo 6 y se utiliza en osmosis inversa a 23°C bajo 60 bares y durante una duración de 46 h. La salmuera sometida a desalado así como el aparato de osmosis inversa son los mismos que en el ejemplo 6. Se recogen el permeato con un cau-



dal de 3,4 litros/día-m² con un grado de expulsión de 94,2 %.

EJEMPLO 8

Se constituye una solución A₈ disolviendo en 500 cm³ de DCE 62,5 g de poliariletersulfona semejante a la del ejemplo 1.

5. Se constituye una solución B₈ disolviendo 16,5 g de ácido clorosulfúrico en 150 cm³ de DCE.

En un reactor de 1.000 cm³ mantenido a 0°C y que contiene 100 cm³ de DCE, se cuejan bajo agitación y, simultáneamente, en 2 h 30 mn las soluciones A₈ y B₈.

10. Operando como anteriormente, se aíslan 68 g de polisulfona sulfonada que contiene 0,8 meq/g de agrupamientos sulfónicos.

15. Se prepara una membrana como en el ejemplo 6 y se la utiliza en osmosis inversa a 23°C bajo 60 bares y durante una duración de 41 h. La salmuera sometida a desalado así como el aparato de osmosis inversa son los mismos que en el ejemplo 6. Se recoge el permeato con un caudal de 1,6 litros/día-m² con un grado de expulsión de 92,3%.

EJEMPLO 9

Se constituye una solución A₉ disolviendo 312,5 g de poliariletersulfona semejante a la del ejemplo 1 en 1625 cm³ de DCE.

20. Se constituye la solución B₉ disolviendo 82,5 g de ácido clorosulfúrico en 1625 cm³ de DCE.

En un reactor de 5 litros mantenido a + 25°C y que contiene 500 cm³ de DMF, se cuejan bajo agitación y, simultáneamente, en 1 hora las dos soluciones A₉ y B₉.

25. Se mantienen la agitación y la temperatura durante 1 hora.

Operando como precedentemente, se aíslan 354 g de polisulfona sulfonada que contiene 0,82 meq/g de agrupamientos sulfónicos.

30. Se prepara una membrana y se procede a una operación de osmosis inversa como en el ejemplo 6 pero con una duración de 94 h en lugar de 47 horas.



Se recogen el permeato con un caudal de 4,7 litros/día-m² y con un grado de expulsión de 94%.

EJEMPLO 10

5. Se constituye una solución A₁₀ disolviendo en 6500 cm³ de DCE 1250 g de poliariletersulfona semejante a la del ejemplo 1.

Se constituye una solución B₁₀ disolviendo 206 cm³ de ácido clorosulfúrico en 6500 cm³ de DCE.

10. En un reactor de 25 litros mantenido a + 25°C y que contiene 4 litros de DCE, se cuele bajo agitación y simultáneamente en 5 horas las dos soluciones A₁₀ y B₁₀.

15. Se mantienen la temperatura y la agitación durante aún 20 minutos. Se elimina el DCE por decantación. Se disuelve la polisulfona sulfonada precipitada en 4 litros de DMF y se precipita la acetona. Tras lavado y secado como precedentemente se obtienen 1260 g de polisulfona sulfonada que contiene 0,98 meq/g de agrupamientos sulfónicos.

20. Se prepara una membrana como en el ejemplo 6. En la misma instalación que precedentemente, se procede a una operación de osmosis inversa a 25°C bajo 100 bares y durante una duración de 23 horas. Se recoge el permeato con un caudal de 7 litros/día-m² con un grado de expulsión de 97,5%.

EJEMPLO 11

25. Una membrana preparada como en el ejemplo 5 se utiliza en osmosis inversa bajo 60 bares para la concentración de una solución azucarada (solución acuosa al 10% en peso de glucosa).

Se recoge el permeato con un caudal de 3 litros/día-m² y con un grado de expulsión de 94%.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificacio-

Handwritten signature or initials.

379197

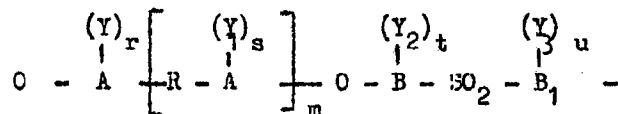


nes de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia y otra de adición presentada también en Francia con los números y fechas siguientes: 69 13810 de 30 de abril de 1.969, y 70 04620 de 10 de febrero de 1.970, 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 una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS INTERCAMBIADORAS DE CATIONES; caracterizándose por lo siguiente:

5.

10.

1.- Procedimiento para la preparación de resinas intercambiadoras de cationes que contienen motivos de fórmula general

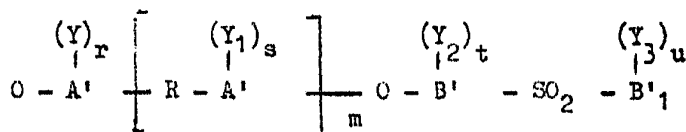


15.

en la que los símbolos A, B, B₁, idénticos o diferentes, representan radicales aromáticos de los cuales al menos uno está sustituido por un radical hidroxisulfoniloxilo; los símbolos Y e Y₁, idénticos o diferentes, representan radicales sustituyentes inertes a la sulfonación; los símbolos Y₂ e Y₃, idénticos o diferentes, representan radicales captadores de electrones; los símbolos r, s, t y u, idénticos o diferentes, representan números enteros que van de 0 a 4 inclusive, uno al menos de entre ellos es inferior a 4; m es igual a 0 ó 1; R representa un enlace de valencia o un radical elegido del grupo constituido por -CO-, -O-, -SO₂ y los radicales orgánicos divalentes hidrocarbonados, caracterizado porque se trata por un agente de sulfonación una poliarileter-sulfona que contiene motivos de fórmula general:

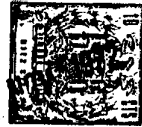
20.

25.



30.

fat



en la que los símbolos Y, Y₁, Y₂, Y₃, m, r, s, t y u tienen los significados anteriormente indicados y los símbolos A, B' y B_j, idénticos o diferentes, representan radicales aromáticos.

5.

2.- Procedimiento para la preparación de resinas intercambiadoras de cationes; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

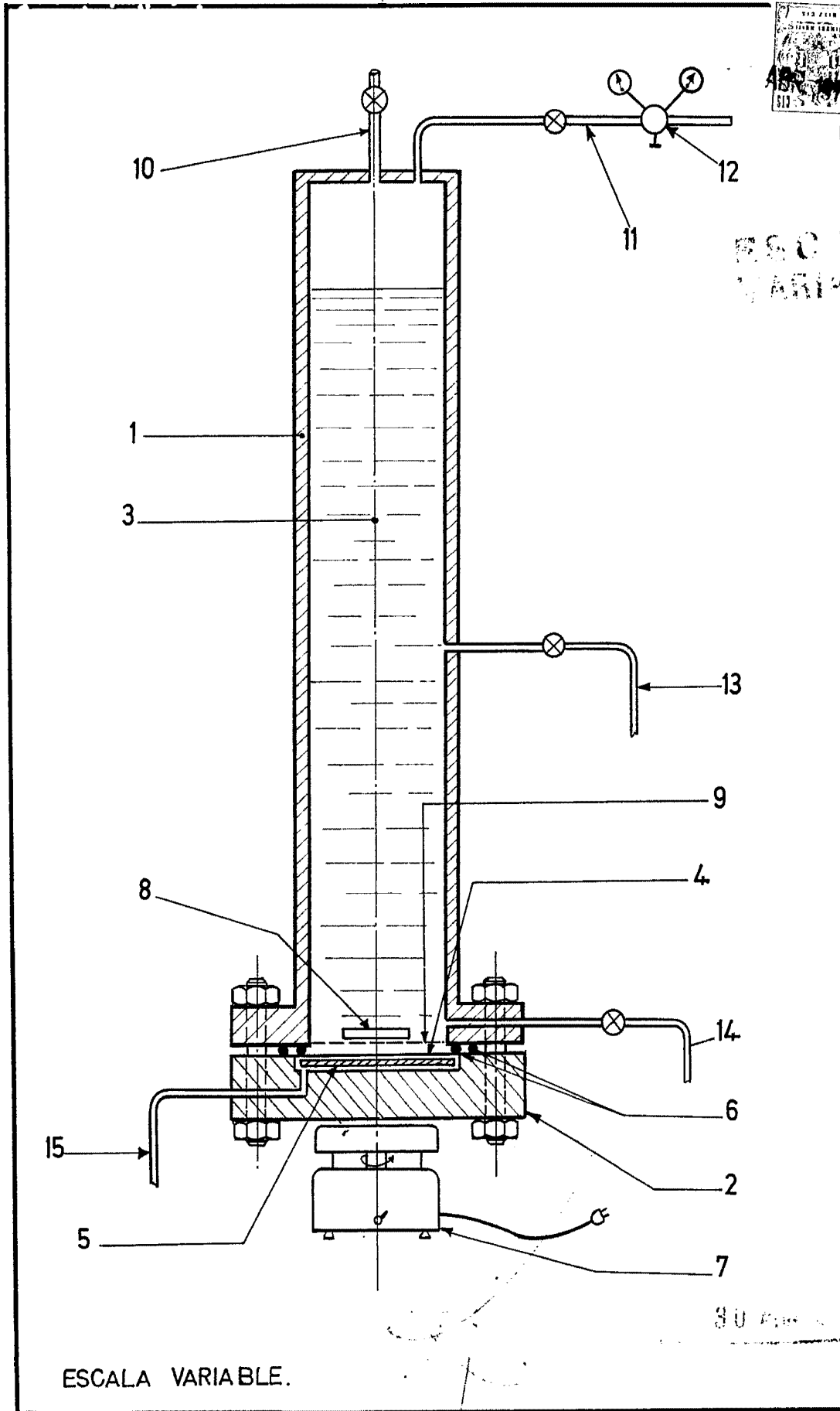
Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid.

30 NOV. 1972

RHONE-POULENC, S.A.

E. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
Ingeniero de Caminos, Canales y Puertos



ESCALA VARIABLE.

30