

PATENTE DE INVENCION

SC 3611.

REGISTRACION DEL DISEÑO
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>F</u>



384549

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento para la preparación de
copolímeros nitrogenados"

=====

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

=====

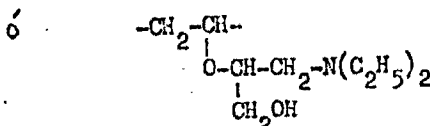
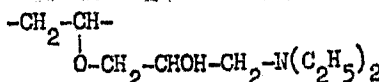
La presente invención se refiere a nuevos
copolímeros nitrogenados así como a diversas apli-
caciones de estos copolímeros.

Es conocido [Y. Merle, J. Rech. CNRS 11 91-115
(1960)] preparar polímeros aminados derivados de

5.



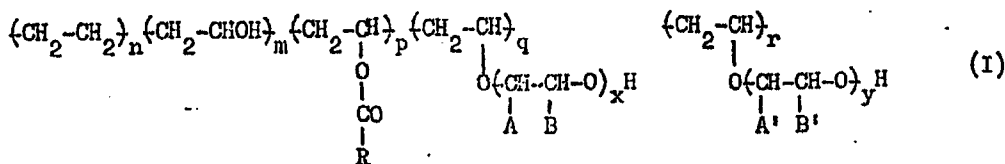
5. polímeros polihidroxilados, tales como el alcohol polivinílico, por reacción de estos polímeros con una epoxiamina, tal como el epoxi-1,2-dietilamino-3-propano que puede obtenerse por acción de la dietilamina sobre la epiclorhidrina [E. Reboul, C. R. Acad. Sci. 1883 p.1556-8]. Estos polímeros amidados comprenden una pluralidad de motivos de fórmula:



10. Estos polímeros se han utilizado para constituir membranas intercambiadoras de iones (Y. Merle, loc. cit., p.101). Sin embargo estas membranas no son utilizables en razón de su hinchamiento exagerado y de su mal comportamiento mecánico (E. Selegny et al., Bull. Soc. Chim. Fr. 1966 p.2.400, 1ª columna, ante último párrafo; Y. Merle, loc. cit., p.101).

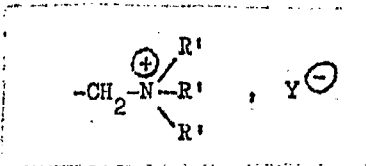
15.

20. Se ha encontrado ahora, y esto es lo que constituye el objeto de la presente invención, nuevos copolímeros que permiten acceder a membranas intercambiadoras de iones que tiene buenas propiedades mecánicas y que tienen por fórmula:



en la que,

- los diferentes motivos están repartidos al azar;
- R representa hidrógeno o un radical alifático, alicíclico, aromático o arilalifático;
- 5. - A y B son dos radicales diferentes que representan el uno un átomo de hidrógeno y el otro un radical de fórmula:



- 10. en la que Y⁻ es un anión y los radicales R', idénticos o diferentes entre sí, representan radicales hidrocarbonados, eventualmente sustituidos, de preferencia el radical metilo;

- A' y B' son dos radicales diferentes que representan el uno un átomo de hidrógeno y el otro un radical de fórmula -CH₂X donde X representa un átomo de halógeno, de preferencia el cloro;
- 15.

- n, q, x é y son números positivos;
- m, p y r son números positivos o nulos;
- los números n, m, p, q y r son tales que la relación $\frac{n}{m+p+q+r}$ esté comprendida entre 1 y 60,
- 20.

384549



de preferencia entre 4,5 y 18.

5. La fórmula (I) representa una media de las moléculas reales que constituyen los copolímeros según la invención, se deduce que los números n,m,p,q,r,x é y pueden no ser enteros.

10. Los copolímeros según la invención se preparan ventajosamente por reacción de epihalohidrina sobre copolímeros binarios etileno/alcohol vinílico o ternarios etileno/alcohol vinílico/éster vinílico, seguido de una introducción de átomos de nitrógeno cuaternario en los copolímeros halogenados obtenidos.

15. En lo que sigue se designará por la expresión general "copolímero etileno/alcohol" los copolímeros bien binarios, bien ternarios arriba mencionados. Por otra parte, se designará por la expresión "copolímero halogenado intermedio" el copolímero procedente de la reacción de la epiclorhidrina sobre el copolímero etileno/alcohol.

20. Los copolímeros etileno/alcohol utilizados en el procedimiento de la invención pueden prepararse según cualquier método conocido; generalmente se obtienen por saponificación total o parcial de un copolímero etileno/éster vinílico (R-COO-CH=CH₂).

25. Los copolímeros etileno/éster vinílico utilizados habitualmente tiene una relación molar

etileno comprendida entre 1 y 60, de
éster vinílico

30. preferencia entre 4,5 y 18, lo que se traduce en el copolímero final obtenido según la invención por las

384540 15



relaciones $1 \leq \frac{n}{m+p+q+r} \leq 60$, de preferencia
 $4,5 \leq \frac{n}{m+p+q+r} \leq 18$.

5. La naturaleza del éster vinílico que entra en la composición del copolímero etileno/éster vinílico utilizado en la saponificación no es crítica; como éster de vinilo utilizable, se puede citar a título no limitativo el formiato, el acetato, el propionato, el butirato, el estearato, el benzoato, el ciclohexanoato, el isobutirato, el palmitato, el miristato, el toluato, el naftoato, el camfolato, el acrilato, el cloroacetato. Sin embargo, se prefiere utilizar generalmente el acetato que es un producto industrial más corriente.

15. La saponificación del copolímero etileno/éster vinílico se prosigue habitualmente hasta la obtención de un copolímero etileno/alcohol en el cual la relación numérica de los motivos

$\frac{\text{hidroxietileno}}{\text{hidroxietileno} + \text{aciloxietileno}}$ sea superior o igual

20. a 0,7 y de preferencia superior o igual a 0,95, lo que se traduce en el copolímero según la invención obtenida ulteriormente por las relaciones $\frac{p}{m+p+q+r} \leq 0,3$ de preferencia $\frac{p}{m+p+q+r} \leq 0,05$.

25. Los copolímeros etileno/alcohol utilizados de preferencia se eligen además de tal manera que, sometidos a una acetilación total, posean un índice de fusión (igualmente denominado melt index, medido según las condiciones E de la norma ASTM D 1238-62 T) inferior a 500, de preferencia comprendido entre 1 y 30. 200.



5. Las epihalohidrinias utilizables en el procedimiento de la invención son la epiclorhidrina, la epibromhidrina, la epiyodhidrina sin embargo se prefiere utilizar habitualmente la epiclorhidrina que es un producto más corriente en la industria.

10. La reacción de epihalohidrina sobre los copolímeros etileno/alcohol se efectua ventajosamente en un disolvente del copolímero etileno/alcohol y en presencia de un ácido de Lewis o de un compuesto susceptible de liberar un ácido de Lewis en las condiciones de reacción. Como disolvente se utiliza ventajosamente un disolvente polar tal como los hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Como ácido de Lewis se utiliza ventajosamente el trifluoruro de boro, el tetracloruro de estaño, el tricloruro de aluminio, el tetracloruro de titanio.

15. Como compuesto susceptible de liberar un ácido de Lewis en las condiciones de la reacción se utiliza ventajosamente los productos de adición de los ácidos de Lewis con los eteróxidos.

20. La cantidad de catalizador utilizada está comprendida habitualmente entre 0,01 y 10% en peso de la solución de polímero, de preferencia comprendida entre 1 y 4%. La temperatura de reacción está comprendida generalmente entre 20 y 150°C, de preferencia entre 50 y 90°C. La cantidad de epiclorhidrina utilizada en el transcurso de la reacción es habitualmente tal que la relación de esta cantidad expresada en moles sobre el número de agrupamientos hidroxilo presentes en el polímero esté comprendida entre 0,2 y 5. Generalmente la reacción se prosigue hasta que la relación molar de la cantidad de epiclorhidrina que ha reaccionado sobre el número de motivos hidroxilo

25.

30.



etileno inicialmente presente esté comprendida entre 0,05 y 4, lo que se traduce, en el copolímero según la invención obtenido al final, por la relación

$$0,05 \leq \frac{qx+ry}{m+q+r} \leq 4.$$

5. La introducción de agrupamientos amonio cuaternarios en el copolímero halogenado intermedio puede efectuarse según cualquier método conocido. De una manera preferente se hace reaccionar una amina terciaria, tal como la trimetilamina, sobre el copolímero halogenado
10. intermedio sumergiendo este último en una solución de trimetilamina; se opera ventajosamente en solución acuosa o alcohólica y a temperatura comprendida entre 0 y 150°C, de preferencia entre 15 y 90°C; la concentración de trimetilamina en el disolvente es generalmente superior
15. al 5%, de preferencia próxima a la saturación; se puede operar incluso bajo presión atmosférica o bajo una presión superior.

20. El número de agrupamientos amonio cuaternarios introducidos es generalmente superior o igual al 70% del número de átomos de halógeno presentes en el copolímero halogenado intermedio, y de preferencia superior o igual al 90% de este mismo número: esto se traduce en el copolímero final por las relaciones: $\frac{qx}{qx+ry} \geq 0,7$ y de preferencia $\frac{qx}{qx+ry} \geq 0,9$.

25. La preparación de membranas intercambiadoras de iones de copolímeros según la invención puede efectuarse utilizando el procedimiento de preparación de polímeros descrito anteriormente, el conformado de las membranas se efectúa antes de la fase de cuaternización; este conformado
30. de las membranas puede realizarse por prensado en caliente



o por calandrado o de preferencia por colada de una solución del copolímero halogenado intermedio; como disolventes de este copolímero se pueden citar las cetonas cíclicas y las aminas; se puede además incorporar a estos disolventes una cierta proporción de no disolventes.

5. Se pueden preparar igualmente membranas intercambiadoras de iones reforzadas por una trama, por ejemplo efectuando la colcada arriba citada sobre un tejido o una malla.

10. Cuando se les utiliza en la realización de membranas intercambiadoras de iones por electrodiálisis de soluciones salinas, por ejemplo para el desalado de agua de mar, los copolímeros según la invención son de preferencia tales que los números m, q, r, x, é y que caracterizan su fórmula obedezcan a las relaciones

15.
$$0,2 \leq \frac{qx+ry}{m+q+r} \leq 1,5 \quad \text{y} \quad \frac{qx}{qx+ry} \geq 0,9.$$

Los copolímeros según la invención son incluso utilizables para conferir afinidad tintorial a los polímeros sintéticos no aptos al teñido, principalmente las poliolefinas; en esta aplicación se utilizan de preferencia a razón de 1% a 30% con relación al peso de polímero sintético no apto para el teñido; la mezcla puede efectuarse bien mecánicamente utilizando los polímeros en esta puro, bien utilizando los polímeros en estado de soluciones.

20. De la misma manera, y en las mismas proporciones los copolímeros según la invención pueden utilizarse como agentes antiestáticos.

25.



En lo que sigue, diversos ejemplos, dados a título no limitativo, están destinados a ilustrar la invención y mostrar el modo en que puede ponerse en práctica. Diferentes pruebas o medidas que permiten

5. apreciar las cualidades de las membranas intercambiadoras de iones se indican previamente:

a) Resistencia eléctrica de sustitución: se llama 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 de igual espesor y de igual superficie que la membrana, en posición perpendicular al eje de la vena. En el caso presente esta resistencia de sustitución está medida en una solución acuosa de KCl 0,6 M; se expresa en ohm.cm².

10.

15.

b) Permselectividad: se trata de la aptitud de la membrana a no dejar pasar mas que los aniones con la exclusión de los cationes.

Esta permselectividad se deduce por el cálculo a partir de la fuerza electromotriz E medida 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.

20.

La fórmula que da la permselectividad en porcentaje es:

25.

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

en la que t^+ es el número de transporte del ión Cl⁻ y t^+ el número de transporte de este mismo ión en la membrana.



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

en la cual $E_0 = \frac{RT}{F} \text{Log } n \frac{a_1}{a_2}$

con R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

5. F = constante de Faraday (96.489 columbios por equivalente gramo)

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

10. a_2 = actividad del electrolito en el compartimento menos concentrado.

c) Transferencia de agua. Se mide la cantidad de agua que ha migrado a través de una membrana colocada en una cuba dividida por la membrana por dos compartimentos, el uno conteniendo agua pura, el otro una solución acuosa 1,2 M de KCl. Esta transferencia de agua se expresa en mm³ por hora, por cm² de membrana y para una diferencia de concentración de 1 mol/litro entre las dos soluciones.

15.

EJEMPLOS 1 a 9.

20.

Se efectúa una serie de ensayos con las condiciones operatorias particulares y con las cantidades de reactivos indicadas en la tabla (I):

En un matraz de 150 cm³ provisto de un refrigerante ascendente y un sistema de agitación, se cargan:

25.

- 5 g de copolímero etileno/alcohol [este copolímero proviene de la saponificación de un copolímero etileno/acetato de vinilo, siendo el grado de saponificación del 99%; cuando se somete este copolímero etileno/alcohol



a una acetilación total, presenta el índice de fusión indicado en la tabla (I)_7.

- la epiclorhidrina.
- el eterato de trifluoruro de boro.

5.

Se lleva la mezcla a 65°C y se la mantiene a esta temperatura hasta la obtención de una solución límpida y homogénea. Se cuele esta solución sobre un filme horizontal de poliéster que tenga una superficie de 216 cm² y se lleva el conjunto a 60°C durante 20 horas. Se separa el filme de poliéster del filme tratado con la epiclorhidrina. Este último se sumerge entonces en una solución acuosa a 23°C que contenga un 25% en peso de trimetilamina.

10.

Tras enjuagado con agua, se obtienen membranas intercambiadoras de aniones, transparentes y flexible incluso en estado seco. Algunas características de estas membranas y de los copolímeros que constituyen estas membranas se indican en la tabla (I). Se efectúa, además, la medida de algunas propiedades más de las membranas:

15.

20.

Una banda de 4 mm de anchura cortada de la membrana del ejemplo 1 se somete a ensayos de tracción a 23°C y bajo una humedad relativa del 50%; presenta un alargamiento a la rotura de 350% siendo la resistencia a la tracción a la rotura de 210 Kg/cm².

25.

En las mismas condiciones, una banda cortada en la membrana del ejemplo 5 presenta un alargamiento a la rotura de 260% y una resistencia a la tracción a la rotura de 248 Kg/cm²; una banda cortada en la membrana del ejemplo 6 presenta un alargamiento a la rotura de 280% y una resistencia a la tracción a la rotura de 194 Kg/cm².

30.

384549

15



La membrana del ejemplo 5, tras tratamiento por una solución acuosa normal de potasa durante 24 horas a 23°C. presenta una resistencia de sustitución de 7,5 Ω . cm² y una permselectividad del 86%.

384549



EJEMPLO 10.

En un matraz de 1 l. provisto de una agitación y de un refrigerante ascendente, se cargan:

- 5. - 40 g de un copolímero etileno/alcohol vínfilico semejante al utilizado en el ejemplo 4.
- 15,3 g de epiclorhidrina,
- 600 cm³ de xileno,
- 0,8 cm³ de eterato de BF₃.

10. Secalienta a 70°C durante 2 horas, se refrigera y precipita el copolímero clorado intermedio por adición de metanol. Se obtienen de este modo 51 g de copolímero clorado.

15. Se mezclan íntimamente 10 g de este copolímero con 90 de polipropileno (índice de fusión, medido según la norma ASTM D 1238-57 T condiciones E, igual a 1,1). La mezcla se efectua en un mezclador con cilindros llevados a 180°C; la operación dura 15 mn.

20. 3 g de esta mezcla se conforman en forma de filme de dimensiones 20 mm x 20 mm y de espesor 0,2 mm, por medio de una prensa calentadora a 180°C. Este filme se sumerge durante 90 horas en una solución acuosa 23°C que contiene 25% en peso de trimetilamina.

25. Se obtiene de este modo un filme constituido por una mezcla de polipropileno y de un copolímero según la invención que tiene las características siguientes:

$$\frac{n}{m+p+q+r} = 9,2$$

$$\frac{q \times}{qx + ry} = 0,9$$

$$\frac{P}{m+p+q+r} = 0,01$$

$$\frac{qx + ry}{m+q+r} = 1,15$$



5. Este filme se lava con agua, se seca durante 2 horas a 40°C y bajo vacío (15 mm de mercurio) a continuación se abandona durante 69 horas a 23°C en un recinto en el que reina una humedad relativa del 60%. Se miden entonces las características electrostáticas según la técnica descrita en el ejemplo de la adición nº 94.665 a la patente francesa 1.572.180. La carga adquirida por el filme se eleva a 520 voltios y el tiempo de semi-descarga es de 22 segundos.
- 10.

EJEMPLO 11.

- Se reproduce el ejemplo 10 reemplazando el polipropileno por polietileno con un índice de fusión (medido según la norma ASTM D 1238-52 T, condiciones D) igual a 5.
15. El amasado de la mezcla polipropileno/copolímero según la invención y el prensado para su conformado en forma de filme se efectúan a 145°C.

- Se miden las características de este filme como en el ejemplo 10: la carga adquirida es de 480 voltios y el tiempo de semi-descarga es de 2 segundos.
- 20.

EJEMPLO 12.

- Se reproduce el ejemplo 10 efectuando la cuaternización con la trimetilamina durante 181 horas en lugar de 90 horas. La relación $\frac{qx}{qx + ry}$ que caracteriza el copolímero según la invención es entonces igual a 0,98.
- 25.

El filme obtenido se tiñe con azul lanasyne GL (colour index nº 61.135) que es un color ácido.

El baño de teñido comprende:

- 0,5 cm³/litro de sunaptol LT (agente tensioactivo obtenido por acción del óxido de etileno sobre el aceite de lino);
- 30.



- 2 cm³/litro de ácido acético puro;
- 0,6 g/litro de azul lanasyne GL.

5. La relación de baño que representa la relación entre el peso de filme en gramos y el volumen del baño de teñido en cm³ es de 1/50, la temperatura de 100°C y la duración de tratamiento de una hora. Se obtiene un filme de color azul fuerte.

10. Cuando se somete este filme durante 2 horas a la acción de metanol o de acetona a ebullición, el color azul permanece inalterable.

EJEMPLO 13.

15. En un matraz de 5 litros provisto de un refrigerante ascendente y de un sistema de agitación, se cargan:

- 250 g de un copolímero etileno/alcohol vinílico idéntico al utilizado en el ejemplo 4;
- 1350 cm³ de xileno;
- 75 cm³ de epiclorhidrina;
- 5 cm³ de eterato de BF₃.

20. Se calienta a 70°C bajo agitación durante 1 hora. Se añaden entonces 2350 cm³ de ciclohexanona. La solución se lleva a 75°C y se cuele sobre 1,3 m² de un tejido de poliéster que pesa 87 g/m² y que comprende 27 hilos por centímetro tanto en urdimbre como en trama. Se eliminan los disolventes por medio de una corriente de aire caliente, a continuación se sumerge el tejido así enlucido durante 25. te, a continuación se sumerge el tejido así enlucido durante 4 horas a 70°C y bajo presión en una solución acuosa al 25% en peso de trimetilamina. Se lava con agua, se seca y se prensa la membrana obtenida durante 10 minutos a 130°C 30. bajo una presión de 155 bares.



El polímero que constituye la membrana comprende las características siguientes:

$$\frac{n}{m+p+q+r} = 9,2$$

$$\frac{P}{m+p+q+r} = 0,01$$

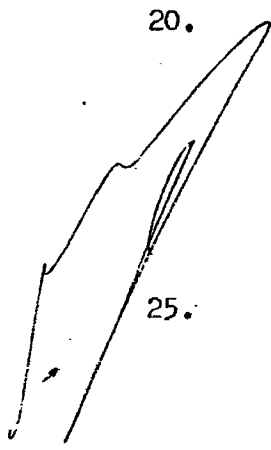
$$\frac{qx + ry}{m+q+r} = 0,555$$

$$\frac{qx}{qx + ry} = 0,98$$

5. La propia membrana posee una resistencia de sustitución de 12 Ω .cm², una permselectividad del 81% y una transferencia de agua de 3,53 mm³/h/cm². Con el fin de medir las propiedades mecánicas, se corta un trozo por medio del cual se recubre el fondo de un cilindro hueco de 40 mm de diámetro interior, estando provisto el citado fondo de 7 orificios de 9 mm de diámetro, a continuación, se llena
10. el cilindro de agua por intermedio de la cual se aplica una presión sobre la membrana. La membrana no deja aparecer fugas mas que cuando la presión alcanzó 20 bares.

NOTA

15. Describe 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 modificaciones o mejoras 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 con el número y fecha siguiente: 69 35303 de 15 de octubre de 1969, 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 solicite una Patente de Inven-



387540



to y por lo que se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS NITROGENADOS; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la preparación de copolímeros nitrogenados caracterizado porque se prepara un copolímero halogenado intermedio por reacción de una epihalohidrina sobre un copolímero de partida que comprende motivos etileno y motivos hidroxietileno

10.

y a continuación se introducen en dicho copolímero agrupamientos amonio cuaternarios por reacción del copolímero halogenado intermedio con una amina terciaria.

15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación del número de motivos etileno sobre el número de los restantes motivos que constituyen el copolímero de partida está comprendida entre 1 y 60, de preferencia entre 4,5 y 18.

20.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero de partida con motivos etileno e hidroxietileno contiene además motivos aciloxietileno, siendo la relación numérica de los motivos

hidroxietileno

hidroxietileno + aciloxietileno

superior o igual a 0,7, de preferencia superior o igual a 0,95.



4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de la epihalohidrina se prosigue hasta que la relación molar de epihalohidrina que haya reaccionado sobre el número de motivos hidroxietileno inicialmente presente esté comprendido entre 0,05 y 4.

5.- Procedimiento para la preparación de copolímeros nitrogenados; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

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

15 OCT. 1970

Madrid,

RHONE-POULENC S.A.

GOMEZ ACEBO Y MODER

... Firmado: F. Hernández Ruiz