

402584

Int. Cl.: C08J, B32B

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEMBRANAS PERMOSE-
LECTIVAS PARA LOS ANIONES", a favor de la firma italiana MON-
TECATINI EDISON S.p.A., residente en Largo Guido Donegani 2
201⁰ MILAN (Italia) y de la firma italiana CONSIGLIO NAZIO-
NALE DELLE RICERCHE, residente en ROMA (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a membranas permoselec-
tivas para los aniones y a un procedimiento para la prepa-
ración de tales membranas. Más particularmente, el inven-
to se refiere a membranas permoselectivas para los aniones
5. constituidas por un material polimérico que contiene vinil-
piridina combinada químicamente y a un procedimiento para
preparar dichas membranas.

Se sabe que la vinilpiridina se usa generalmen-
te en la preparación de materiales poliméricos aptos para
10. componer membranas permoselectivas.

Como materiales de partida para la preparación de membranas permselectivas para los aniones se han propuesto hasta ahora muchos polímeros y copolímeros de la vinilpiridina. La mayoría de estos materiales muestran, sin embargo, inconvenientes de diversa naturaleza según el tipo de material polimérico que se usa.

10. Los homopolímeros de vinilpiridina, cuando el nitrógeno piridínico está cuaternizado, son solubles en agua y, sometidos a reticulación, presentan un poder de absorción de agua muy elevado, por lo general superior al 50% en peso; esta absorción causa en el agua una hinchazón excesiva de las membranas preparadas con dichos homopolímeros.

15. De los copolímeros de vinilpiridina con divinilbenzeno y por un procedimiento que implica dificultades considerables de orden tecnológico, se obtienen membranas que tienen escasa permselectividad para los aniones y que se caracterizan además por un poder de absorción de agua muy elevado, por lo general superior al 50% en peso.

20. De los copolímeros de metilvinilpiridina con butadieno, por un procedimiento que consiste en calentar dichos materiales poliméricos de carácter gomoso, en presencia de azufre, negro de humo y similares, a temperaturas altas y por tiempo bastante prolongado, se obtienen membranas deshomogéneas por la presencia de sustancias sin capacidad de cambio de iones, que quedan incorporadas en el material polimérico durante su transformación en membrana.

30. También es posible preparar membranas injertando vinilpiridina a materiales poliméricos de diversos tipos y formas, como, por ejemplo, películas de polímeros sintéticos y artificiales, algunas veces activados previamente por radiación de gran energía. Tales membranas se caracterizan generalmente por hinchazón considerable en el agua; de ordinario

muestran escasa capacidad de cambio de iones, mientras que sus propiedades eléctricas no son completamente satisfactorias. Además, su preparación exige a veces tecnologías prolongadas y engorrosas, que obligan a actuar con métodos discontinuos. Por último, en algunos casos se obtienen así membranas no homogéneas a causa de la presencia de componentes que son químicamente inertes para el cambio iónico.

10. Se sabe que pueden obtenerse membranas aniónicas homogéneas a partir de copolímeros de estireno-divinilbenceno por medio de tratamientos de clorometilación y sucesiva aminación. Sin embargo, el método para la preparación de estas membranas es prolongado, laborioso y exige condiciones no evaporativas que vuelven extremadamente complicada su realización práctica

15. Así pues, objeto de este invento es proporcionar membranas permselectivas para los aniones, constituidas por materiales poliméricos que contienen vinilpiridina combinada químicamente y exentas de los inconvenientes que se han mencionado antes.

20. Otro objeto todavía de este invento es proporcionar un procedimiento para la preparación de estas membranas que carezcan de los inconvenientes que se han mencionado antes.

25. Estos y otros objetos todavía se consiguen con membranas permselectivas para los aniones, constituidas por materiales poliméricos que contienen vinilpiridina combinada químicamente y las cuales, de conformidad con este invento, comprenden terpolímeros homogéneos y reticulados de butadieno, estireno y vinilpiridina, cuyos átomos de nitrógeno se hallan total o parcialmente en forma cuaternaria.

30. Las membranas conformes a este invento manifiestan, sorprendentemente, un conjunto de buenas características, a

saber: moderada capacidad de absorción de agua, excelentes propiedades mecánicas, gran capacidad de cambio de iones, escasa resistencia eléctrica y alta permselectividad. Además, estas membranas son insolubles en agua y se caracterizan, en

5. el aspecto del cambio de iones, por altísimo grado de homogeneidad, por cuanto los grupos iónicamente activos constituyen parte integrante de grupos substituyentes unidos directamente a las cadenas poliméricas que forman la membrana.

Las membranas conformes a este invento están constituidas por terpolímeros homogéneos de estireno-butadieno-vinilpiridina, cuya composición cuantitativa puede variar dentro de amplios intervalos según las características químicas, físicas, eléctricas y mecánicas que hayan de obtenerse.

10.

Se ha comprobado que la capacidad de cambio de las membranas depende del contenido de vinilpiridina. Del mismo modo, es posible regular el grado de reticulación y, por lo tanto, algunas características mecánicas de la membrana por medio de la dosificación oportuna del contenido de butadieno; por último, la rigidez de la membrana y el grado de absorción, de agua dependen prevalentemente del contenido de estireno.

15.

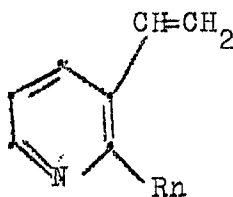
20.

Un grupo de terpolímeros particularmente apto para las membranas conformes a este invento lo constituyen los materiales poliméricos que contienen, en forma combinada químicamente, de 10 a 40% molar, pero preferentemente de 15 a 30% molar, de estireno, de 20 a 60% molar, pero preferentemente de 25 a 45% molar, de butadieno y de 10 a 40% molar, pero preferentemente de 15 a 30% molar, de vinilpiridina.

25.

Dentro del ámbito de este invento, la expresión "vinilpiridina" sirve para indicar un compuesto de la fórmula general siguiente:

30.



en la que

el grupo vinílico puede hallarse en posición 2, 3 o 4 respecto al átomo de nitrógeno,

5. R representa un radical alquílico que contiene de 1 a 10 átomos de carbono y de preferencia, metilo y etilo; y

n puede ser 0, 1 o 2.

10. Ejemplos de compuestos preferidos son: la 2-vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, la 2-vinil-5-metilpiridina, la 2-etil-5-vinilpiridina, la vinil-lutidina, etcétera.

En sustitución total o parcial de la vinilpiridina, pueden usarse también vinilquinolinas, vinilpiperidinas, etcétera.

15. Del mismo modo, en posible sustitución del estireno, puede usarse también alfa-metilestireno, alilbenceno, vinilnafaleno, etcétera.

Por último, en posible sustitución del butadieno, puede usarse también isopreno, cloropreno, dimetilbutadieno, pentadieno-1,3, etcétera.

20. Los terpolímeros aptos para obtener membranas conformes a este invento se preparan siguiendo los métodos usuales de polimerización de la mezcla de los tres monómeros en emulsión, en suspensión, en masa o en solución, bien conocidos por los expertos del ramo.

25. Un método sencillo y económico prevé la polimerización de la mezcla de los tres monómeros en emulsión acuosa, en presencia de iniciadores de la polimerización del tipo redox, la coagulación del látex polimérico, el lavado y el secado del terpolímero así separado.

30. Los terpolímeros preparados de este modo son por lo general solubles en los hidrocarburos aromáticos y clorados, mientras que son insolubles en los hidrocarburos alifáticos.

Estos materiales poliméricos se caracterizan por viscosidades inherentes (determinadas en cloroformo a 30°C, 0,25 gramos de terpolímero por 100 cc de disolvente) comprendidas preferentemente entre 0,1 y 4 dl/g.

5. Las membranas permselectivas para los aniones se preparan a partir de los terpolímeros de vinilpiridina, indicados antes por un procedimiento sencillo y económico, que, de acuerdo con este invento prevé, en el orden con que se exponen, las fases siguientes:
10. a) preparación de una solución del terpolímero en un disolvente orgánico, en presencia de un iniciador radicalico capaz de promover, por calentamiento, la reticulación del terpolímero;
- b) formación de la membrana por colada de la solución sobre una placa de vidrio (o de metal) y evaporación sucesiva del disolvente;
15. c) reticulación de la membrana mediante calentamiento de ésta en presencia de iniciadores radicalicos, y
20. d) cuaternización de los átomos de nitrógeno de la vinilpiridina por tratamiento de la membrana con agentes cuaternizantes monofuncionales y/o polifuncionales.

25. El método para la preparación de las membranas según este invento es muy sencillo y económico y de fácil realización industrial, por cuanto no implica necesidad ninguna de actuar en condiciones no evaporativas; además, la reticulación se produce en un tiempo brevísimo.

30. Los disolventes que han de usarse en la preparación de la solución del terpolímero en la fase a) del procedimiento de este invento pueden elegirse en una amplia gama de com-

puestos suficientemente volátiles.

Se logran resultados muy convenientes utilizando hidrocarburos tales como, benceno, tolueno, xileno, tetralina y compuestos semejantes.

5. La cantidad de terpolímero presente en la solución varía por lo general entre 5% y 60%, en peso, respecto a la solución. Se consiguen buenos resultados con cantidades de terpolímero comprendidas entre 10% y 25%, en peso, respecto a la solución.
10. Los iniciadores radicálicos que han de usarse en el procedimiento de este invento pueden elegirse en una amplia gama de compuestos de tipo bien conocido para los expertos en la materia.

A título puramente indicativo, cabe señalar el peróxido de benzoílo, el peróxido de cumilo, el azobis-isobutironitrilo y otros compuestos semejantes capaces de promover la reticulación de la membrana.
15. Estos iniciadores radicálicos se usan generalmente en cantidades comprendidas entre 0,1 y 4%, en peso, respecto al terpolímero.
20. La temperatura durante la preparación de la solución debe ser inferior a la temperatura de descomposición del iniciador radicálico. Por lo general, se prefiere actuar cerca de la temperatura del ambiente.
25. La transformación de la solución en una membrana se realiza en la fase b) del procedimiento de este invento extendiendo primariamente la solución sobre una placa de vidrio, de metal, o de cualquier otro material que tenga superficie plana y lisa y evaporando luego el disolvente en condiciones reguladas.
30. Con este fin, la temperatura en que se actúa, aun

siendo inferior a la temperatura de descomposición del iniciador radicalico, debe ser todavía suficientemente alta para permitir la exclusión del disolvente dentro de un período de tiempo relativamente breve.

5. Por estos motivos se prefiere actuar a temperaturas comprendidas entre 30° y 70°C.

10. El tiempo de evaporación del disolvente depende del espesor de la membrana que haya de prepararse y de la temperatura con que se actúa. En general, este tiempo de evaporación varía entre 1 y 40 minutos.

15. Esta fase del procedimiento se efectúa por la general depositando la placa de vidrio o de otro material apropiado, en la que se ha extendido la solución del terpolímero, en una estufa u horno, a temperatura y por un tiempo de permanencia tales como se han indicado antes.

La reticulación de la membrana se realiza en la fase e) del procedimiento de este invento calentando la membrana en presencia de iniciadores radicalicos.

20. Esta fase del procedimiento se efectúa con temperaturas y con tiempos que varían dentro de intervalos muy amplios según la naturaleza del iniciador que se use.

Se obtienen por lo general buenos resultados actuando a temperaturas comprendidas entre 70 y 180°C y por un tiempo comprendido entre 10 y 240 minutos.

25. De ordinario, la placa de vidrio o de cualquier otro material apropiado sobre la que, una vez evaporado el disolvente, queda formada la membrana se deposita en una estufa u horno a la temperatura y por el tiempo de permanencia que se ha indicado antes.

30. Para facilitar el desprendimiento de la membrana de la placa de vidrio o de otro material, después de la reticulación se trata dicha placa portadora de la membrana, con

alcoholes alifáticos inferiores, como metanol, etanol, propanol, etcétera.

Este tratamiento se efectúa a temperaturas comprendidas generalmente entre -10° y 70°C .

5. La cuaternización de los átomos de nitrógeno de la vinilpiridina, en la fase d) del procedimiento según este invento, se produce por el tratamiento con agentes cuaternizantes monofuncionales y/o polifuncionales, elegibles en una amplia clase de compuestos de tipo bien conocido por los expertos en la materia, de la membrana reticulada.

Todos estos compuestos deben ser suficientemente reactivos y capaces de formar átomos de nitrógeno cuaternario estables por reacción con los átomos de nitrógeno ternario de la vinilpiridina del terpolímero.

15. Ejemplos de agentes cuaternizantes monofuncionales utilizables ventajosamente en el procedimiento de este invento son los monohaluros de alquilo, los monohaluros de arilo y los sulfatos de alquilo y arilo, como los cloruros, los bromuros y los yoduros de metilo, etilo, propilo, n-butilo, ciclohexilo, dodecilo, hexadecilo, bencilo, etcétera, los sulfatos de metilo y etilo y similares.

20. Ejemplos de agentes cuaternizantes polifuncionales utilizables ventajosamente en el procedimiento de este invento son: los derivados dihalogenados alifáticos, aromáticos y alquil-aromáticos, como el 1,2-dicloroetano, el 1,2-dibrometano, el 1,2-diiodoetano, el 1,2- y 1,3-dicloropropano, el 1,2- y 1,3-dibromopropano, el 1,2- y 1,3-diiodopropano, el 1,3- y 1,4-diclorobutano, el 1,3- y 1,4-dibromobutano, el 1,3- y 1,4-diiodobutano, el bis-(cloro-metil)-1,2- y 1,4-benceno, el bis-(bromoetil)-1,2- y 1,4-benceno, etcétera.

Se pueden usar también uno o más agentes cuaternizantes monofuncionales o polifuncionales o mezclas de uno o

más agentes cuaternizantes polifuncionales.

Cuando se usan agentes cuaternizantes polifuncionales, además de la cuaternización de los átomos de nitrógeno piridínicos se produce ulterior reticulación de la membrana.

5. Según una modalidad preferida de realización, se trata primeramente la membrana con un agente cuaternizante polifuncional y luego con un agente cuaternizante monofuncional.

10. La cuaternización puede interesar todos los átomos de nitrógeno piridínicos o por lo menos 10% de éstos. En el primer caso, se obtiene una membrana formada por cambiadores fuertemente básicos (100% de átomos de nitrógeno cuaternario), mientras que en el segundo caso se obtiene una membrana constituida tanto por cambiadores débilmente básicos como por cambiadores fuertemente básicos (mezcla de átomos de nitrógeno terciario y átomos de nitrógeno cuaternario). La cuaternización se lleva a cabo preferentemente tratando la membrana con el agente cuaternizante disuelto en disolventes capaces de difundirse por la membrana.

20. Estos disolventes pueden elegirse en un amplio grupo de compuestos, se logran resultados particularmente satisfactorios utilizando disolventes orgánicos como metanol, etanol, isopropanol, benceno, tolueno, cloroformo, acetona, tetrahidrofurano, etcétera.

25. La reacción de cuaternización se efectúa, según este invento, a temperatura comprendida entre 20°C y 110°C.

La duración de esta reacción, que depende de la temperatura con que se actúa y del tipo de agente cuaternizante que se usa, está comprendida generalmente entre 10 minutos y 5 horas.

30. Una modalidad preferida de actuación consiste en efectuar la cuaternización en dos fases sucesivas, con temperaturas diferentes. Más particularmente, la primera fase se

realiza a la temperatura del ambiente, mientras la segunda fase se realiza a temperatura superior a la del ambiente, comprendida por lo general entre 60 y 110°C. En la primera fase se produce difusión del agente cuaternizante dentro de la membrana hinchada y cuaternización parcial de los átomos de nitrógeno piridínico, la cual se completa en la segunda fase a temperatura superior, en un período de tiempo relativamente breve.

Después del tratamiento de cuaternización, las membranas se guardan generalmente en agua o bien se equilibran en soluciones acuosas de NaCl. Estas membranas pueden también conservarse en estado seco sin que experimenten ninguna deformación o fractura permanente y conservando las propiedades eléctricas y mecánicas del principio.

Con el procedimiento de este invento es posible preparar ventajosamente membranas permselectivas para los aniones que tengan a lo menos dos dimensiones superiores a 1 cm y en las que los átomos de nitrógeno piridínico, cuaternizados total o parcialmente, se hallan en cadenas poliméricas dispuestas según una estructura reticulada tridimensional.

Estas membranas no experimentan ningún daño ni fragilización por causa de los tratamientos de reticulación y cuaternización.

Las membranas según este invento pueden prepararse en espesores que varían en amplia escala y que por lo general son superiores a 20 micras: Se las puede emplear ventajosamente en células de cámaras múltiples para electrodiálisis y, en dimensiones más reducidas, en las columnas estandarizadas en cambio iónico.

Estas membranas son consistentes y homogéneas y, en particular, muestran un grado correcto de absorción de agua (por lo general, alrededor del 30%).

Las propiedades mecánicas de estas membranas son muy buenas y pueden mejorarse todavía utilizando material de refuerzo o recurriendo a un soporte apropiado.

5. Para este fin pueden utilizarse convenientemente fibras naturales, artificiales o sintéticas de polímeros orgánicos o inorgánicos, o bien telas preparadas a base de dichas fibras, con las cuales las membranas de este invento muestran excelentes propiedades de adhesión y compatibilidad.

10. Pueden obtenerse resultados particularmente ventajosos con telas hechas de fibras de vidrio, de poliésteres, de poliamidas, de poliolfinas, de polímeros vinílicos y similares.

15. Las membranas según este invento se caracterizan por escasa resistencia eléctrica y alta capacidad de cambio, la cual puede variarse dentro de un amplio intervalo regulando la concentración de las cargas iónicas fijas.

La capacidad de cambio iónico de las membranas según este invento es generalmente superior a 0,3 miliequivalentes por gramo de producto seco.

20. Las membranas según este invento, cuaternizadas en la forma cloro, muestran conductividad eléctrica superior generalmente a 1×10^{-4} ohmios⁻¹cm⁻¹. Estas membranas manifiestan gran permselectividad para los aniones, como lo evidencia el alto potencial que se advierte cuando se colocan tales membranas en células estandarizadas del tipo:

25. - electrodo de calomelano
- puente salino de KCl saturado
- solución 0,2 molar de KCl
- membrana según este invento, en la forma Cl⁻
30. - solución 0,1 molar de KCl
- puente salino de KCl saturado
- electrodo de calomelano.

5. En efecto, a 25°C es posible medir un potencial de concentración muy cercano al valor termodinámico ideal de 16,08 mV. (En otras palabras, las membranas según este invento se caracterizan por números de transporte muy cercanos a la unidad).

10. Las membranas según este invento pueden usarse en todos los procedimientos en que se realiza un cambio iónico; como, por ejemplo, en la desmineralización del agua, la recuperación y concentración de materiales radioactivos o de metales ligeros, la purificación de proteínas y de soluciones azucaradas y en los procedimientos de desmineralización en general.

15. Más particularmente, las membranas según este invento pueden usarse ventajosamente en la desmineralización del agua del mar y de las aguas salobres.

Los ejemplos que siguen se exponen para mejor ilustración, sin que limiten en ningún aspecto las características esenciales de este invento.

Ejemplo 1

20. A) Preparación del terpolímero

En una autoclave de vidrio resistente a la presión, de 1000 cc de capacidad, provista de agitador mecánico, manómetro y termómetro, se introdujeron bajo atmósfera de nitrógeno las sustancias siguientes:

25.	- agua	200 g
	- emulgente aniónico (1)	6,3 g
	- agente dispersante (2)	1 "
	- KOH	2 "
	- transferidor de cadena (3)	0,1 "
30.	- $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,075 g
	- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	0,030 "

- 4-vinilpiridina 30,0 g
- estireno 20,0 "
- butadieno 50,0 "

5. (1) Se utilizó un producto conocido en el mercado como Alipal Co 436, de la GAF Corp., de los Estados Unidos.
- (2) Se utilizó un producto conocido en el mercado como Daxad 11, de la W.R. Grace, de los Estados Unidos.
10. (3) Se utilizó un producto conocido en el mercado como MPM, de la Philips Petroleum Co, de los Estados Unidos.

15. Luego se calentó a 45°C la mezcla de los reactivos, por 4 horas y con agitación constante. A continuación se eliminó el exceso de butadieno y se añadieron a la mezcla 10 cc de una solución toluénica que contenía 1 g de inhibidor de la reticulación del tipo conocido en el comercio como "Santo White Crystals", de la MONSANTO Chemical Co, de los Estados Unidos. Después de breve agitación,

20. la emulsión acuosa del terpolímero que así se obtuvo se virtió en unas 1000 cc de metanol. El terpolímero gomoso que así se separó se lavó repetidamente con agua y a continuación se secó. Se obtuvieron de este modo 55 g de un terpolímero de butadieno-estireno-4-vinilpiridina, caracterizado por una

25. viscosidad inherente (solución de 0,25 g de terpolímero en 100 cc de cloroformo, a 30°C) de 2,4 dl/g.

La composición molar porcentual del terpolímero, determinada mediante resonancia magnética nuclear, resultó ser la siguiente:

30. butadieno 69% molar
- estireno 11% molar
- 4-vinilpiridina 20% molar

Este terpolímero resultó soluble en los hidrocarburos aromáticos y clorados e insoluble en los hidrocarburos alifáticos y en los alcoholes.

B) Preparación de la membrana:

5. Se disolvieron a 30°C en 85 g de tolueno 15 g de un terpolímero del tipo indicado antes. Luego se añadieron a esta solución, todavía a 30°C, 0,03 g de peróxido de cumilo y la solución resultante se extendió, con ayuda de un extensor de película, sobre una placa plana de vidrio, que luego se depositó en una estufa caldeada a 50°C.

10. Al cabo de 30 minutos se llevó la temperatura de la estufa a 140°C en un tiempo de unos 30 minutos y se la mantuvo a este nivel por una hora aproximadamente.

15. La película resultante resultó fácilmente desprendible de la placa en que había sido formada, por sumersión de esta última en etanol.

20. Luego se sumergió la película, a la temperatura del ambiente, en una solución etanólica que contenía una cantidad de diyodoetano estequiométrica respecto a los átomos de nitrógeno piridínico que habían de cuaternizarse.

Se llevó luego la temperatura hasta 80°C y se la mantuvo a este nivel por unas 2 horas.

La membrana así obtenida se lavó con metanol caliente, para eliminar el diyodoetano no reaccionado.

25. De esta manera se obtuvo una membrana de 0,2 mm de espesor e insoluble en cualquier disolvente.

C) Características de la membrana:

30. La membrana, transformada en la forma cloro por tratamiento con una solución acuosa 1 N de NaCl, mostró las características que se exponen en la Tabla 1.

TABLA 1

Propiedades	Procedimiento	Valor
Resistencia eléctrica	(1)	10 ohmios cm ²
Número de transporte t_{Cl^-}	(2)	0,99
5. Capacidad de cambio	(3)	2,0 m eq/g
Absorción de agua	(4)	25% en peso
10. (1)	En solución acuosa 0,5 N de NaCl, a $25 \pm 0,1^\circ$ C, según el procedimiento descrito en "Test Manual For Permos elective Membranes", Método 601-1, página 156, O.S.W. Report. N° 77.	
(2)	En solución acuosa 0,5/0,25 N de NaCl, según el procedimiento descrito en "Test Manual for Permos elective Membranes", Método 602-1, pág. 163, O.S.W. Report N° 77.	
15. (3)	Procedimiento descrito en "Test Manual for Permos elective Membranes", Método 502-1, página 132, O.S.W. Report N° 77.	
20. (4)	Procedimiento descrito en "Test Manual for Permos elective Membranes", Método 412-1 página 120, O.S.W. Report N° 77.	

Ejemplo 2

25. Se trató con un exceso de una solución metanólica de yoduro de metilo, durante una hora y a 40° C, una membrana preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, B). Luego se lavó la membrana con metanol caliente para eliminar el yoduro de metilo no reaccionado.

Esta membrana, transformada en la forma cloro por tratamiento con una solución acuosa 1 N de NaCl, mostró las características que se exponen en la Tabla 2.

TABLA 2

Propiedades	Procedimiento	Valor
Resistencia eléctrica	(1) ⁺	4 ohmios cm ²
Número de transporte t_{Cl^-}	(2) ⁺	0,97
Capacidad de cambio	(3) ⁺	2,2 m eq/g
5. Absorción de agua	(4) ⁺	25% en peso

(+) Véanse las notas de la Tabla 1

Ejemplo 3

10. Se extendió sobre una placa de vidrio con ayuda de un extensor de película una solución de terpolímero preparada según lo descrito en el Ejemplo 1, B) y luego se depositó la placa en una estufa a 50° C. Al cabo de 30 minutos se elevó la temperatura de la estufa hasta 140° C en el curso de unos 30 minutos y luego se la mantuvo a este nivel por una hora aproximadamente.

15. Después de retirar la película de la placa, se la sumergió en una solución alcohólica que contenía la cantidad estequiométrica, respecto a los átomos de nitrógeno piridínico, de diyodooctano y yoduro de metilo, en la relación de 20. equivalentes de 3:1, a la temperatura del ambiente. A continuación se llevó la temperatura de 30° a 100° C en unas 2 horas.

25. Después de este tratamiento, se lavó la membrana con metanol para eliminar todos los reactivos que no habían reaccionado.

De esta manera se obtuvo una membrana de 0,2 mm de espesor, insoluble en cualquier disolvente.

30. La membrana, transformada en la forma cloro por tratamiento con una solución acuosa 1 N de NaCl, mostró las características que se exponen en la Tabla 3.

TABLA 3

	Propiedades	Procedimiento	Valor
	Resistencia eléctrica	(1) ⁺	3,7 ohmios cm ²
5.	Número de transporte t _{Cl⁻}	(2) ⁺	0,97
	Capacidad de cambio	(3) ⁺	2,0 m eq/g
	Absorción de agua	(4) ⁺	26 % en peso
	(4) Véanse las notas de la Tabla 1.		

10.

Ejemplo 4

Se extendió sobre una placa de vidrio, con ayuda de un extensor de película, una solución de terpolímero preparada como en el Ejemplo 1, B), y luego se colocó la placa en una estufa a 50° C.

15.

Al cabo de 30 minutos se llevó la temperatura hasta 140° C en el curso de unos 30 minutos y a continuación se la mantuvo a este nivel por una hora.

20.

Después de retirar la película de la placa de vidrio, se la sumergió en una solución alcohólica que contenía un exceso de yoduro de metilo, a la temperatura del ambiente.

A continuación se ajustó la solución a 40° C y se la mantuvo a este nivel por una hora, en condiciones de reflujo.

25.

Luego se lavó la membrana con metanol caliente para eliminar el yoduro de metilo no reaccionado.

Se obtuvo así una membrana de 0,2 mm de espesor, insoluble en cualquier disolvente.

30.

La membrana, convertida a la forma cloro, por tratamiento con una solución acuosa 1 N de NaCl, mostró las características que se exponen en la Tabla 4 que sigue.

TABLA 4

Propiedades	Procedimiento	Valor
Resistencia eléctrica	(1) [†]	0,20 ohmios cm ²
5. Número de transporte t_{Cl^-}	(2) [†]	0,88
Capacidad de cambio	(3) [†]	2,4 m eq/g
Absorción de agua	(4) [†]	35 % en peso
(†) Véanse las notas a la Tabla 1		

10.

Ejemplo 5

En una solución que contenía 15 g de un terpolímero del tipo que se ha descrito en el Ejemplo 1, A), y 0,03 g de peróxido de cumilo en 85 g de tolueno se sumergió una red de tereftalato de polietileno con una extensión libre del 50 % y un espesor de 105 micras.

15.

Se retiró luego esta red de la solución y se la colocó por 30 minutos en una estufa a 50° C. A continuación se elevó esta temperatura hasta 140°C durante unos 30 minutos y se la mantuvo a este nivel por una hora.

20.

La membrana reforzada que así se obtuvo se sumergió en una solución alcohólica que contenía una cantidad estequiométrica de diodoctano y luego se trató por el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 1.

25.

A continuación, se trató la membrana con yoduro de metilo según los procedimientos que se han descrito en el Ejemplo 1. La membrana así obtenida, convertida a la forma cloro por tratamiento con una solución acuosa 1 N de NaCl, contenía 60 % en peso de material activo para el cambio de iones y mostró las características que se exponen en la Ta-

30.

bla 5.

TABLA 5

Propiedades	Procedimiento	Valor
Resistencia eléctrica	(1) [†]	5 ohmios cm ²
5. Número de transporte t _{Cl⁻}	(2) [†]	0,97
Capacidad de cambio	(3) [†]	1,2 m eq/g
Absorción de agua	(4) [†]	18% on peso
(†) Véanse las notas a la Tabla 1		

Ejemplo 6

10.

A) Preparación del terpolímero

Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero con la mezcla monomérica de partida constituida por:

15.	- 4-vinilpiridina	55 g
	- estireno	5 g
	- butadieno	40 g

20. Después de 24 horas de polimerización a 45°C, se eliminó el exceso de butadieno y se añadieron a la mezcla 10 cc de solución toluénica de Santo White Crystals. Después de breve agitación, la emulsión acuosa de terpolímero así obtenida se vertió en unos 1000 cc de amoníaco acuosa diluido (alrededor de 3 % en peso).

25. El terpolímero que así se separó se lavó repetidamente con agua, se disolvió luego en cloroformo se volvió a precipitar en n-heptano y por último se secó en presión reducida.

Actuando de este modo se obtuvieron 15 g de un terpolímero con una viscosidad inherente de 1,37 dl/g.

30. La composición molar porcentual del terpolímero, determinada por el método de la resonancia magnético nuclear, resultó ser la siguiente:

butadieno	46,7 % molar
estireno	13,6 % molar
4-vinilpiridina	39,7 % molar

5. Este terpolímero resultó soluble en los hidrocarburos aromáticos, en los hidrocarburos clorados y en los alcoholes, pero insoluble en los hidrocarburos alifáticos.

B) Preparación de la membrana:

10. Se disolvieron con calentamiento en 70 cc de ciclohexanona 10 g de terpolímero del tipo indicado antes. Se añadieron a esta solución 0,02 g de peróxido de cumilo y la solución resultante se extendió, por medio de un extensor de película, sobre una placa plana de vidrio, que luego se depositó en una estufa a 80° C.

15. Al cabo de una hora aproximadamente, se elevó la temperatura de la estufa hasta 140° C en unos 30 minutos y se la mantuvo a este nivel por unas 2 horas. La película resultante pudo desprenderse fácilmente de la placa de vidrio en que había sido formada, sumergiendo la placa en etanol.

20. La película así obtenida se sometió luego a un tratamiento cuaternizante de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, B).

De esta manera se obtuvo una membrana de 0,2 mm de espesor, insoluble en cualquier disolvente.

C) Características de la membrana:

25. La membrana, convertida a la forma cloro por tratamiento con una solución acuosa 1 N de NaCl, mostró las características que se exponen en la Tabla 6.

TABLA 6

Propiedades	Procedimiento	Valor
Resistencia eléctrica	(1) ⁺	4,5 ohmios cm ²
5. Número de transporte t ₀₁ ⁻	(2) ⁺	0,90
Capacidad de cambio	(3) ⁺	2,8 m eq/g
Absorción de agua	(4) ⁺	34 % en peso
(+) Véanse las notas a a la Tabla 1		

10. Ejemplo 7

A) Preparación del terpolímero:

Se repitió el Ejemplo 1, A), pero empleando una mezcla monomérica de partida constituida por:

15.	- 2-vinilpiridina	30 g
	- estireno	20 g
	- butadieno	50 g

Después de 6 horas de polimerización a 40° C, se separaron de esta mezcla 14 g de un terpolímero con una viscosidad inherente de 2,5 dl/g, que tenía la composición molar siguiente:

20.	2-vinilpiridina	12,4 % molar
	estireno	53,6 % molar
	butadieno	34,0 % molar

25. Este terpolímero resultó soluble en los hidrocarburos aromáticos y clorados, pero insoluble en los hidrocarburos alifáticos, y en los alcoholes.

B) Preparación de la membrana:

Se disolvieron con calentamiento en 60 cc de tolueno 10 g de terpolímero del tipo indicado antes.

30. A esta solución se añadieron 0,02 g de peróxido de cumilo y la solución resultante se extendió, con ayuda de un

extensor de película, sobre una placa de vidrio lisa, que luego se depositó en una estufa a 50° C.

5. Al cabo de 30 minutos se elevó la temperatura de la estufa hasta 140° C en el curso de unos 30 minutos y se la mantuvo a este nivel por una hora aproximadamente.

La película resultante pudo desprenderse con facilidad de la placa de vidrio en que había sido formada, por sumersión de la placa en etanol.

10. La película así obtenida se sometió luego a un tratamiento cuaternizante actuando de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, B).

Se obtuvo así una membrana de 0,2 mm de espesor, insoluble en cualquier disolvente.

C) Características de la membrana:

15. La membrana, convertida a la forma cloro por tratamiento con una solución acuosa 1 N de NaCl, mostró las características que se exponen en la Tabla 7.

TABLA 7

Propiedades	Procedimiento	Valor
Resistencia eléctrica	(1) [†]	35 ohmios
Número de transporte t_{Cl^-}	(2) [†]	0,81
Capacidad de cambio	(3) [†]	0,9 m eq/g
Absorción de agua	(4) [†]	14 %

25. (†) Véanse las notas de la Tabla 1

Ejemplo 8

A) Preparación del terpolímero:

30. Se actúo tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, A), pero empleando una mezcla monomérica de partida constituida por:

- 2-vinilpiridina	40 g
- estireno	20 g
- butadieno	40 g

5. Después de 5 horas de polimerización a 40° C, se separaron 13 g de terpolímero con una viscosidad inherente de 1,5 dl/g y que tenía la composición molar porcentual siguiente:

10. - 2-vinilpiridina	33,4 % molar
- estireno	22,6 % molar
- butadieno	44,0 % molar

Este terpolímero resultó soluble en los hidrocarburos aromáticos y clorados, pero insoluble en los hidrocarburos alifáticos.

B) Preparación de la membrana:

15. Se disolvieron con calentamiento en 65 cc de tolueno 10 g de terpolímero del tipo indicado antes. A esta solución se añadieron 0,02 g de peróxido de cumilo y la solución resultante se extendió sobre una placa de vidrio lisa, que se colocó en una estufa a 50° C.

20. Al cabo de 30 minutos se llevó la temperatura de la estufa hasta 140° C en 30 minutos y se la mantuvo a este nivel por una hora.

25. La película resultante pudo desprenderse con facilidad de la placa de vidrio en que había sido formada, por sumersión de la placa en etanol.

La película así obtenida se sometió a un tratamiento cuaternizante de la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, B).

30. Se obtuvo una membrana de 0,2 mm de espesor e insoluble en cualquier disolvente.

C) Características de la membrana:

402534

La membrana, convertida a la forma cloro por tratamiento con una solución acuosa 1 N de NaCl, mostró las características que se exponen en la Tabla 8.

TABLA 8

5.

Propiedades	Procedimiento	Valor
Resistencia eléctrica	(1) ⁺	4,1 ohmios cm ²
Número de transporte t _{Cl⁻}	(2) ⁺	0,91
Capacidad de cambio	(3) ⁺	2,9 m eq/g
10. Absorción de agua	(4) ⁺	36 % en peso

(+) Notas como en la Tabla 1)

15. Las membranas preparadas por el procedimiento de este invento, a partir de terpolímeros de diversas composiciones dentro de los límites que aquí se han indicado y obtenidos a base de butadieno, estireno y monómeros piridínicos, han demostrado tener características mecánicas, químicas y eléctricas semejantes a las de las membranas descritas en los Ejemplos 1 a 8.

20. = . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 24350 A/71 del 11.5.1971.

30. 1.- Procedimiento para la preparación de membranas permosselectivas para los aniones a partir de materiales poliméricos que contienen vinilpiridina químicamente combinada, caracterizado por comprender, en orden de sucesión, las fases siguientes:

402584

5. a) preparación de una solución en un disolvente orgánico de un terpolímero homogéneo de vinilpiridina, butadieno y estireno, en presencia de iniciadores radicálicos capaces de promover, con calentamiento, la reticulación de dicho terpolímero;
- b) formación de la membrana por colada de la solución sobre una placa de vidrio o de metal y ulterior evaporación del disolvente;
10. c) reticulación de la membrana por calentamiento de ésta en presencia de iniciadores radicálicos,
- d) cuaternización de los átomos de nitrógeno de la vinilpiridina por tratamiento de la membrana con agentes cuaternizantes monofuncionales y/o polifuncionales.
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que dicho terpolímero contiene, en forma combinada químicamente, de 10 a 40% molar, pero preferentemente de 15 a 30 % molar, de estireno, de 20 a 60 % molar, pero preferentemente de 25 a 45 % molar, de butadieno y de 10 a 40 % molar, pero preferentemente de 15 a 30 % molar, de vinilpiridina.

20.

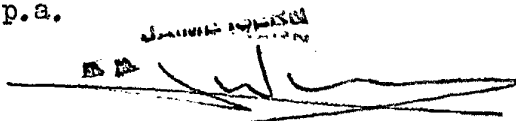
3.- Procedimiento para la preparación de membranas permeos selectivas para los aniones.

25.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 10 MAYO 1972

p.a.


Firmado: JOSÉ F. NIETO

mpc.