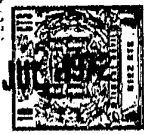


404458

404458



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS
RETICULADOS IONICAMENTE.

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

F.C. 6-3-75

Int. Cl.:	C08 F
-----------	-------

La presente invención tiene por objeto nuevos
polímeros reticulados ionicamente.

Ya se han descrito polímeros reticulados ioni-
camente. Se conocían en particular (KIRK OTHMER - Ency-
clopedia of Chemical Technology 16 pp. 117 - 133) los



"polielectrolitos complejos" que son polímeros reticulados obtenidos por reacción de dos polielectrolitos que comprenden agrupamientos iónicos antagonistas. Las características de estos polielectrolitos complejos residen

5. esencialmente en: 1) su insolubilidad en agua y los disolventes orgánicos, 2) su solubilidad en ciertas mezclas ternarias que comprenden agua, un disolvente polar orgánico y un electrolito fuertemente ionizado al cual se atribuye generalmente el papel de escudo iónico, y 3) en
10. el caso de que los polielectrolitos de partida (polianión y polication) sean individualmente solubles en agua (op. cit. p. 117).

- Así, JAKSON ha mostrado (patente de los Estados Unidos de América (US) 2.832.746 col. 2 líneas 54-56) que
15. los polielectrolitos de partida deben ser solubles en agua de manera apreciable, por ejemplo al menos 1 %.
- JAKSON ha mostrado igualmente (US 2.832.747 col. 7 líneas 74 y col. 8 líneas 45-47) que era preferible utilizar los polielectrolitos de partida en la forma más soluble en agua. Alan S. MICHAELS (por ejemplos en las patentes Canadienses 838.717, 838.718, 838.719, 838.720, 838.721) hace igualmente mención a polielectrolitos complejos procedentes de polianiones y policationes solubles en agua y describe diversos adyuvantes del tipo
20. escudo iónico, destinados a permitir el conformado de estos polielectrolitos complejos.
- 25.

- Los polielectrolitos complejos, tales como los descritos precedentemente son materiales dotados de propiedades interesantes y que han hecho posible su utilización en los dominios más diversos (membranas para ultra
- 30.

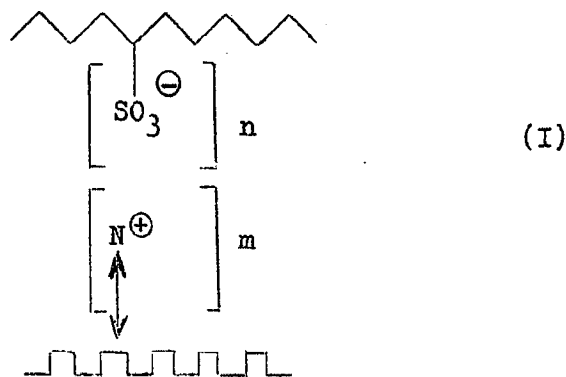


filtración, diálisis, osmosis inversa, separadores de baterías, aplicaciones médicas y quirúrgicas).

5. Sin embargo, la multiplicidad de las publicaciones que se refieren a los escudos iónicos muestra que la insolubilidad de estos polímeros en la casi totalidad de los disolventes, aunque representa una ventaja a nivel del producto final, entraña grandes dificultades durante el conformado del polielectrolito complejo.

10. Se han encontrado ahora nuevos polímeros reticulados ionicamente denominados a continuación polielectrolitos complejos, que pueden conformarse sin intervención de un escudo iónico y que conducen a artículos en forma de películas o de objetos conformados que poseen excelentes propiedades bajo los aspectos más variados, tal como se mostrará más adelante. Los nuevos polielectrolitos complejos según la invención se caracterizan por una parte porque son solubles en los disolventes orgánicos, sin intervención de escudos iónicos, al mismo tiempo que son insolubles en agua, y por otra parte porque se preparan a partir de polielectrolitos aniónicos y catiónicos individualmente insolubles en agua.

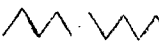
20. Más precisamente, la invención tiene por objeto polielectrolitos complejos, caracterizados porque son solubles en medio orgánico y porque responden a la fórmula general:

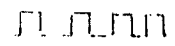
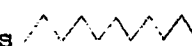




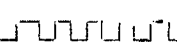



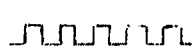
en la que

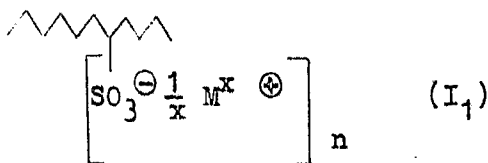
- el símbolo N^{\oplus} representa un agrupamiento amonio cuaternario;

5. - el símbolo  representa una cadena macromolecular que comprende agrupamientos susceptibles de enlazarse por enlaces covalentes a agrupamientos $-SO_3^{\ominus}$.

10. - el símbolo  representa una cadena macromolecular que comprende agrupamientos que pueden dar lugar a la formación de agrupamientos N^{\oplus} , las cadenas  y , consideradas en combinación no contienen agrupamientos antagonistas susceptibles de provocar la formación de enlaces covalentes intercatenales.

15. - el símbolo  indica que los agrupamientos N^{\oplus} están enlazados a la cadena macromolecular representada por  por al menos un enlace covalente.

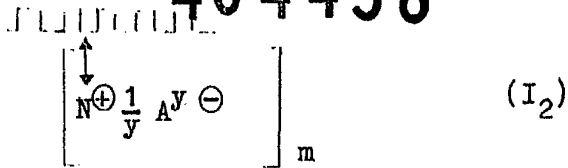
20. - la relación $\frac{n}{m}$ está comprendida entre 0,1 y 10.
- la naturaleza de los motivos que constituyen las cadenas macromoleculares  y  así como los valores de los símbolos n y m son tales que un polímero de fórmula:



25. en la que M representa un ión hidrógeno o un ión de metal alcalino o alcalino-térreo y x es igual a 1 ó 2, y un polímero de fórmula

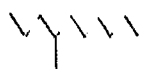
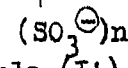


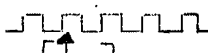

404458



en la que A representa un radical hidroxilo o el anión de un ácido mineral u orgánico de fórmula AH_y, siendo y igual a 1,2 ó 3, sean el uno y el otro insolubles en agua pero solubles en un mismo medio orgánico líquido.

5.

Por razones de simplificación, la parte del polielectrolito complejo de fórmula (I₁)  será denominada "polianión" y la parte de fórmula (I₂)  (SO₃[⊖])_n

 será denominada "policación"; igualmente,  $\left[N^{\oplus} \right]_m$

10.

el polímero de fórmula I₁ será denominado "polímero sulfónico" y el polímero de fórmula I₂ "polímero de amonio".

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para la obtención de los polielectrolitos complejos de fórmula I, que consiste en mezclar una solución, en un disolvente orgánico de un polímero sulfónico de fórmula I₁ con una solución en el mismo disolvente o en un disolvente miscible con el precedente y compatible con el polímero sulfónico, de un polímero de amonio de fórmula I₂. El polielectrolito complejo de fórmula I se

15.

20.

aisla a continuación del medio reaccional.

De una manera general, la presencia de agrupamientos iónicos en cadenas macromoleculares aumenta la solubilidad de éstos polímeros en agua. Los polímeros de fórmula I₁ y I₂, utilizados en la invención, aunque

poseen agrupamientos hidrófilos, deben ser por el contrario insolubles en agua. La insolubilidad en agua puede obtenerse de una parte por la elevación del peso molecular del polímero, y por otra parte limitando la cantidad de agrupamientos hidrófilos enlazados a las cadenas macromoleculares $\wedge \backslash \wedge \wedge$ y $\square \square \square \square \square \square$

5.

Con relación al peso molecular, se puede establecer que, de una manera general, la viscosidad específica de cada uno de los polímeros de fórmula I_1 y I_2 debe ser superior a 0,01; preferentemente, está comprendida entre 0,05 y 1,5 (medida efectuada a 25°C sobre soluciones en dimetilformamida a la concentración de 2 g/litro).

10.

En lo que se refiere a la cantidad de agrupamientos hidrófilos, se puede establecer que, de una manera general, debe haber, en cada uno de los polímeros de fórmula I_1 y I_2 , menos de 1 agrupamiento hidrófilo por cada 12 átomos de carbono y, preferentemente, menos de 1 agrupamiento hidrófilo por cada 20 átomos de carbono.

15.

Los agrupamientos hidrófilos pueden estar constituidos únicamente por los agrupamientos $-\text{SO}_3^+$ y N^+ .

20.

Los polianión y polication pueden contener también una pequeña proporción de agrupamientos hidrófilos diferentes de los agrupamientos iónicos precitados. Estos agrupamientos hidrófilos pueden ser agrupamientos aniónicos, tales como los agrupamientos ácido carboxílico, sulfato con carácter ácido o salino, ácido fosfónico y fosfatos, ácidos sulfámico; cationes tales como las sales de amina, los compuestos con agrupamiento fosfonio o sulfonio; no iónicos tales como los agrupamientos hidroxilo, éter, carboxilato (éster) o amida. Cuando los poli-

25.



30.



- anión y policación contienen otros agrupamientos hidrófilos diferentes respectivamente de los agrupamientos $-SO_3^-$ y N^+ , es preferible que estos agrupamientos adicionales sean no-iónicos o que lleven agrupamientos iónicos de igual carga que los agrupamientos característicos del polímero. Por tanto no se sale del ámbito de la invención al utilizar polímeros ligeramente anfólitos, es decir un polianión y/o un policación que contenga una pequeña proporción respectivamente de agrupamientos catiónicos y aniónicos.

- La expresión "pequeña proporción" significa en el presente caso que las relaciones número de agrupamientos catiónicos en el polianión y número de agrupamientos $-SO_3^-$ en el policación sean número de agrupamientos aniónicos en el polianión y número de agrupamientos N^+ en el policación sean la una y la otra inferiores al 5 %.

- De una manera general, tanto en lo que se refiere al polianión como al policación, la relación número de agrupamientos hidrófilos diferentes de $-SO_3^-$ o N^+ número de agrupamientos $-SO_3^-$ o N^+ es inferior a 1.

- Las cadenas macromoleculares representadas por los símbolos  y  pueden la una y la otra ser de tipos muy diferentes.

- Más precisamente el polímero sulfónico puede elegirse del grupo constituido por:
- α- los productos de polimerización de monómeros una de cuyas partes al menos consiste en monómeros



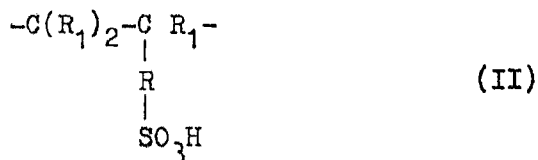
que comprenden agrupamientos ácido sulfónico;

β - los productos obtenidos por tratamiento de sulfonación de polímeros obtenidos a partir de monómeros exentos de agrupamientos ácido sulfónico.

5. El término polímero se entiende aquí al sentido amplio de encadenamientos macromoleculares y cubre también los productos de poliadición, obtenidos por ejemplo por abertura de dobles enlaces carbono-carbono, así como los productos de policondensación, según la distinción generalmente admitida.
- 10.

Entre los polímeros del grupo α se pueden citar en particular los productos de polimerización del tipo vinílico que pueden ser definidos como que están constituidos por una pluralidad de motivos de fórmulas:

15.



eventualmente asociados con motivos de fórmula:



en los que los diversos radicales R_1 de significación idéntica o diferente representan el hidrógeno o un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono.

20.

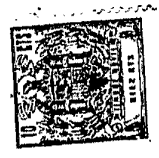
R representa:

- bien un simple enlace de valencia;
- bien un agrupamiento divalente puramente

hidrocarbonado cuyas valencias libres están portadas

25.

por una cadena puramente alifática saturada o no saturada, recta o ramificada, o por un núcleo aromático, o por una cadena mixta, estando portada una de las valencias



libres por un átomo de carbono alifático y la otra valencia libre por un átomo de carbono aromático;

- bien un agrupamiento -O-R'- ó -S-R'-.

R' representa un agrupamiento divalente tal

5. como el definido anteriormente para R;

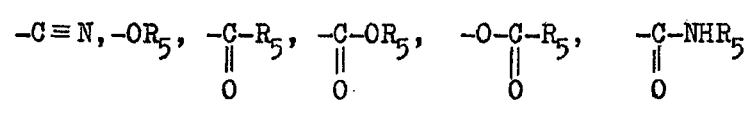
- bien un agrupamiento divalente constituido por agrupamientos puramente hidrocarbonados alifáticos y/o aromáticos enlazados entre sí por átomos de oxígeno o de azufre, estando portadas las valencias libres por

10. átomos de carbono alifáticos y/o aromáticos;

- bien agrupamientos divalentes tales como los precedentes en los que uno o varios átomos de carbono portan además sustituyentes tales como los átomos de halógeno o radicales hidroxilos.

15. En la fórmula III, los diversos símbolos R₂, idénticos o diferentes entre sí ó entre varios motivos de fórmula III pueden representar un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono; los símbolos R₃ idénticos o diferentes

20. pueden tener el significado de R₂ o representar un agrupamiento elegido del grupo sustituido por los radicales de fórmulas:



en los que los símbolos R₅ representan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, lineal o ramificado, que contenga de 1 a 30 átomos de carbono, un radical cicloalquilo que contenga 5 ó 6 átomos en el ciclo, un radical arilo, alcoxilarilo o aralcoxilo.

25.

A título de ilustración de monómeros que con-

- ducen, por polimerización, a los motivos de fórmula II, se pueden citar los ácidos (eventualmente salificados) vinilsulfónico, propeno-1 sulfónico-1, alilsulfónico, metalilsulfónico, aliloxietilsulfónico; buteno-1, buteno-2 y buteno-3-sulfónico-1; hexanosulfónicos, principalmente hexeno-1-sulfónico; metilbutenosulfónicos, metaliloxietilsulfónicos, aliloxi-3-propanol-2-sulfónico-1, aliltioetilsulfónico, aliltio-3-propanol-2-sulfónico-1; vinilbencenosulfónicos principalmente vinil-3-bencenosulfónico-1; viniloxibencenosulfónicos principalmente viniloxi-2 y viniloxi-4-bencenosulfónico-1; isopropenil-bencenosulfónicos principalmente isopropenil-2 e isopropenil-4-bencenosulfónico-1; bromovinilbencenosulfónicos principalmente bromo-2 y bromo-4-vinil-3-bencenosulfónico-1; α -metil-estirenosulfónicos, α -etilestirenosulfónicos, isopropenilcumenosulfónicos; mono- di- y trihidroxivinilbencenosulfónicos; dicloro-2,5-vinilbencenosulfónicos-1, isopropenilnaftalenosulfónicos, vinildicloronaftalenosulfónicos; o- y p-alilbencenosulfónicos, o- y p-metalilbencenosulfónicos; (o- y p-isopropenilfenil)-4-n-butanosulfónicos-1; vinilclorofeniletanosulfónicos; o- y p-aliloxibencenosulfónicos; o- y p-metaliloxibencenosulfónico; vinilhidroxifenilmetanosulfónicos; viniltrihidroxifeniletanosulfónicos; isopropil-2-etilenosulfónico-1.
25. A título de ilustración de monómeros que conducen por polimerización a los motivos de fórmula III, y copolimerizables como los precedentes, se pueden citar el etileno, el estireno, el bromuro de vinilo, el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el acrilonitrilo, el cianuro de vinilideno, el metacrilonitrilo, el
- 30.



- alcohol alílico, los éteres vinílicos y alílicos tales como los éteres de vinilo o de alilo y de metilo, etilo, propilo, ciclohexilo, bencilo, las vinilcetonas, tales como las metilvinilcetona o etilvinilcetona, los mono-
5. ácidos carboxílicos no saturados tales como los ácidos acrílico, metacrílico, crotónico, itacónico, y sus ésteres de alquilo o de arilo, en particular ésteres de metilo, etilo, butilo, bencilo, los ésteres ciano (met)acrílicos tales como el α -cianoacrilato de etilo, los ésteres vinílicos eventualmente parcialmente saponificados
10. de ácidos monocarboxílicos, alifáticos lineales tales como los acetato, propionato, laurato, estearato de vinilo o ramificados tales como los ésteres vinílicos de ácidos en los que el grupo carboxílico está situado en α de
15. un átomo de carbono terciario o cuaternario, los ésteres vinílicos de ácidos aromáticos tal como el benzoato de vinilo, los poliácidos carboxílicos no saturados tales como los ácidos maléico o su anhídrido, fumárico, citracónico, mesacónico, aconítico, así como sus mono- di-
20. o eventualmente tri-ésteres de alquilo, en particular de etilo, -propilo, -butilo, -hexilo, -etil-2-hexilo, octilo, β -hidroxietilo, de cicloalquilo o de arilo, las amidas de ácidos insaturados, tales como la crotonamida, la acrilamida, la metacrilamida y los productos de reacción de los ácidos precitados con una monoamida primaria
25. tal como la metilamina, la etilamina, la propilamina, la ciclohexilamina, la anilina.

- Como ejemplos particulares de polímeros del grupo α que comprenden motivos de fórmulas II y III,
30. se pueden citar los copolímeros del acrilonitrilo con el

404458

- 12 -



ácido metalilsulfónico o sus sales. En estos copolímeros, la proporción de motivos procedentes del ácido con agrupamientos $-SO_3H$ está comprendida generalmente entre 1 y 30 % y, preferentemente, entre 4 y 20 % (en peso con relación al peso total de los copolímeros).

5.

De lo que precede surge que algunos de los motivos de fórmula III pueden presentar agrupamientos hidrófilos. Debe entenderse que la cantidad de monómero que comprende agrupamientos hidrófilos utilizada debe ser tal que la proporción de estos agrupamientos en la cadena macromolecular, indicada precedentemente, sea respetada.

10.

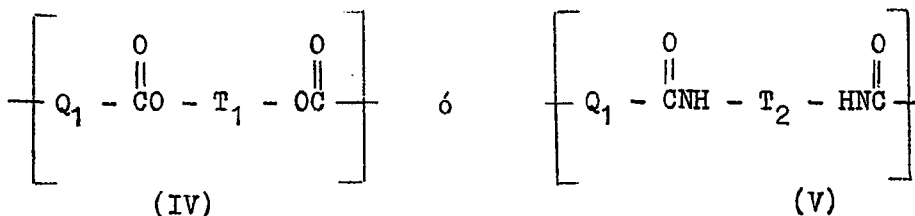
Es particularmente fácil de conseguir utilizando un copolímero procedente de monómeros de varios tipos, una parte al menos de estos monómeros estando exenta de agrupamientos hidrófilos.

15.

Otros ejemplos de polímeros del grupo α están constituidos por policondensados procedentes de reactivos en los que una parte al menos comprende 1 ó varios sustituyentes $-SO_3H$.

20.

Ejemplos particulares de tales policondensados son aquellos que comprenden una pluralidad de motivos de fórmulas:



en las que el símbolo Q_1 representa el resto de un diácido de fórmula $\text{HOOC} - Q_1 - \text{COOH}$, T_1 representa el resto de un diol de fórmula $\text{HO} - T_1 - \text{OH}$ y T_2 , el resto de una diamina de fórmula $\text{H}_2\text{N} - T_2 - \text{NH}_2$, el radical represen-

25.



do por Q_1 comprende, a título de sustituyente, un agrupamiento $-SO_3H$.

- A título de ilustración de los radicales representados por los símbolos T_1 y T_2 , se pueden citar los radicales alifáticos de cadena recta o ramificada que contengan 3 a 10 átomos de carbono, cicloalifáticas, con 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo, aromáticos monocíclicos, no sustituidos o sustituidos por uno o dos radicales alquilo que contengan de 1 a 4 átomos de carbono, o los radicales constituidos por varios radicales cicloalifáticos o aromáticos enlazados entre sí directamente o por un radical hidrocarbonado divalente que contenga de 1 a 4 átomos de carbono o por un heteroátomo tal como el oxígeno, el azufre y el nitrógeno, o por un agrupamiento divalente tal como $-SO_2-$.

- A título de ilustración de los radicales representados por el símbolo Q_1 , se pueden citar el particular los radicales alquilenos que contengan de 3 a 10 átomos de carbono y los radicales fenileno, comprendiendo estos diferentes radicales un sustituyente $-SO_3H$.

Como ejemplos particulares de diácidos de fórmula $HOOC - Q_1 - COOH$, se puede citar el ácido sulfosuccínico y el ácido sulfo-5-isoftálico.

- Debe entenderse que en la preparación de policondensados de fórmula (IV) y (V) y principalmente con vistas a reglar la proporción de agrupamientos sulfónicos en el policondensado, el ácido precitado puede utilizarse conjuntamente con otros diácidos, por ejemplo diácidos alifáticos tales como los ácidos succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, acelaico, sebácico, maleico,

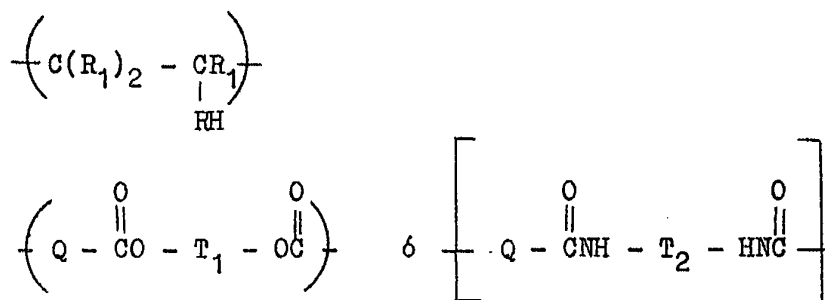


fumárico; cicloalcano-dicarboxílicos, tales como el ácido ciclohexano dicarboxílico-1,4; aromáticos tales como los ácidos benceno dicarboxílicos.

5. Como ejemplos de dioles, se pueden citar el etanodiol-1,2, los propanodiolos-1,2 y -1,3, los butanodiolos-1,2, -1,3 y -1,4, el pentanodiol-1,5, el hexanodiol-1,6, el decanodiol-1,10, el dimetil-2,2-propanodiol-1,3, el dietil-1,2-propanodiol-1,3.

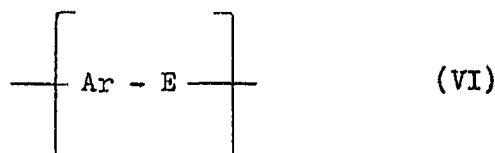
10. Como ejemplos de diaminas, se pueden citar la etilendiamina, el diamino-1,2 propano, el bis(amino-4 ciclohexil)-2,2 propano, el diamino-1,6 hexano, la metafe- nilendiamina, los diamino-2,3, -2,7 y -3,6-carbazoles, la N,N' bis(carbonamidopropil)hexano diamina-1,6.

15. Los polímeros del grupo β se obtienen por fijación de agrupamientos sulfónicos sobre una cadena macromolecular. Es posible fijar tales agrupamientos sobre polímeros que comprendan encadenamientos de fórmula:



20. habiendo sido dada precedente la significación de los diferentes símbolos R, R₁, T₁ y T₂, representando el símbolo Q un radical tal como Q₁ pero exento de agrupamiento -SO₃H.

25. Otros tipos de polímeros que pueden sulfonarse son los que comprenden una pluralidad de motivos de fórmula:



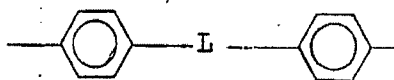


en la que el símbolo Ar, que puede ser diferente de un motivo a otro, representa un radical aromático divalente o un radical divalente que comprenda al menos un sustituyente aromático y el símbolo E, que puede ser diferente de un motivo al otro, representa un agrupamiento divalente que puede elegirse del grupo formado por -O-, -SO₂-, -(CH₂)_v-, estando comprendido v entre 1 y 4, -C(CH₃)₂-.

5.

10.

Como ejemplos de radicales aromáticos representados por Ar, se pueden citar los radicales fenileno, eventualmente sustituidos por uno o dos radicales alquilo o arilo en particular p.fenileno y los radicales de fórmula:

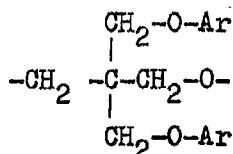


15.

en la que el símbolo L representa un radical alquileno o alquilideno que contenga de 1 a 12 átomos de carbono o un agrupamiento -CO-.

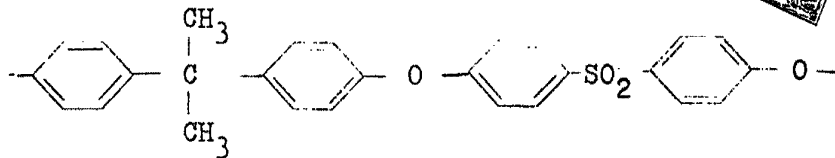
20.

Como ejemplos de polímeros que comprenden encañamientos de fórmula VI, se pueden citar en particular los poliéteres fenólicos, tales como los descritos en la patente de los Estados Unidos de América 3.306.875, o los polímeros que comprenden una pluralidad de motivos



25.

Como polímeros que pueden sulfonarse, se utilizan preferentemente en la invención poliariléteres sulfonas de fórmula general:



Tales polímeros están descritos por ejemplo en la patente francesa 1.407.301.

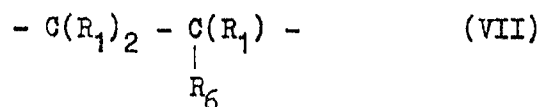
5. Las técnicas particulares de sulfonación se han descrito en la literatura. En particular Everet E. GILBERT, en "Sulfonation and Related Reactions", publicado en 1965 por Interscience Publishers a definido ampliamente los medios de fijar agrupamientos ácido sulfónico (o sulfonato) sobre los agrupamientos orgánicos más diversos.

10. A la manera del polímero sulfónico, el polímero de amonio puede pertenecer a dos categorías de polímeros, puede consistir en efecto:

15. - Bien en productos obtenidos por tratamiento por medio de un agente de cuaternización de polímero (α') que comprenda agrupamientos amina-terciaria.

- Bien en productos obtenidos por reacción de una amina terciaria con un polímero (β') que comprenda sustituyentes susceptibles de cuaternizar la citada amina, asegurando por el mismo su enlace con el polímero β' .

20. Los polímeros del grupo α' pueden elegirse entre los polímeros que comprendan una pluralidad de motivos de fórmula



25. eventualmente asociados a una pluralidad de motivos de fórmula III (dada precedentemente).

El símbolo R_1 , en la fórmula (VII) posee el



significado dado precedentemente y el símbolo R_6 representa un agrupamiento $-N(R_7)_2$, o un radical hidrocarbonado monovalente, elegido del grupo constituido por

- Los radicales alquilo lineales o ramificados, que contengan de 1 a 12 átomos de carbono, cicloalquilos con 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo y fenilo, comprendiendo estos diversos radicales un sustituyente $-N(R_7)_2$
- Los radicales constituidos por un heterociclo mono o di-nitrogenado con 5 ó 6 eslabones, eventualmente asociado a uno o dos ciclos aromáticos, estando enlazado el átomo o uno al menos de los átomos de nitrógeno del heterociclo por sus tres valencias a los átomos de carbono vecinales en el heterociclo, o estando enlazado por dos valencias a los citados átomos de carbono y por la tercera al agrupamiento $-R_7$.

Los diversos símbolos R_7 , idénticos o diferentes, representan radicales alquilo que tengan de 1 a 6 átomos de carbono.

- A título de ilustración monómeros que conducen por polimerización a los motivos de fórmula (VII), se pueden citar la vinildimetilamina, la alildimetilamina, el dimetilamino-1-propeno-1, el dimetilamino-2-propeno-1, el dimetilamino-1 buteno-2, el dimetilamino-4 buteno-1, el dimetilamino-3-buteno-1, el dimetilamino-3 metil-2 propeno-1, la metiletilalilamina, la vinildietilamina, el dimetilamino-5 penteno-1, el dimetilamino-4 metil-3-buteno-1, la metilpropilalilamina, la alildietilamina, el dimetilamino-6-hexano-1, la etilvinilbutilamina, la alildiisopropilamina, el dimetilamino-3-propil-2 penteno-1, la alildibutilamina, los dialquilaminoesti-

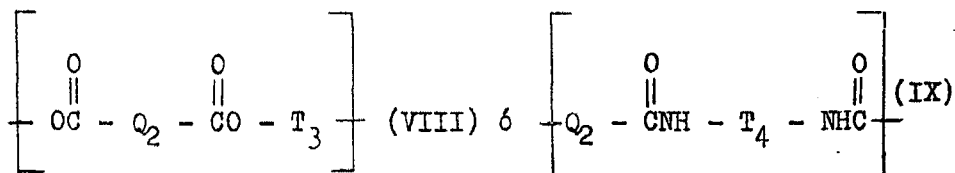


- reno, en particular el dimetilamino estireno y el dietilamino estireno, las vinilpiridinas, en particular la N-vinilpiridina, las vinil-2 piridina, vinil-3 piridina, vinil-4 piridina y sus derivados de sustitución tales
5. como la metil-5 vinil-2 piridina, la etil-5 vinil-2 piridina, metil-6 vinil-2 piridina, dimetil-4,6 vinil-2 piridina, metil-6 vinil-3 piridina, el N-vinilcarbazol, la vinil-4 pirimidina, el vinil-2 bencimidazol.

- Como ejemplos particulares de polímeros del grupo α' que comprenden motivos de fórmula VII y III se pueden citar los copolímeros del acrilonitrilo y de una vinilpiridina. En estos copolímeros, la proporción de motivos procedente del monómero aminado está comprendida generalmente entre 1 y 50 % y, preferentemente, entre 4 y 30 % (en peso con relación al peso total del copolímero).
10. 15.

Los polímeros del grupo α' pueden consistir igualmente en productos de condensación de monómeros en los que una parte al menos contiene átomos de nitrógeno terciario.

20. Tales policondensados pueden definirse como que comprenden una pluralidad de motivos de fórmula (VIII) o (IX)



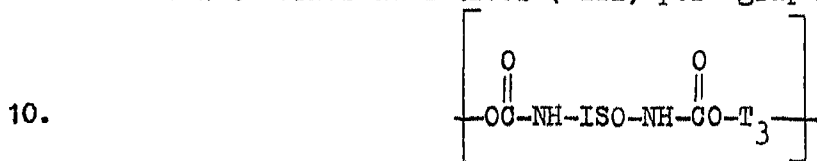
- en las que el símbolo Q_2 representa el resto de un ácido de fórmula $\text{HOOC} - \text{Q}_2 - \text{COOH}$, T_3 representa el resto de un diol de fórmula $\text{HO} - \text{T}_3 - \text{OH}$ y T_4 el resto de una diamina de fórmula $\text{H}_2\text{N} - \text{T}_4 - \text{NH}_2$, conteniendo al menos
- 25.



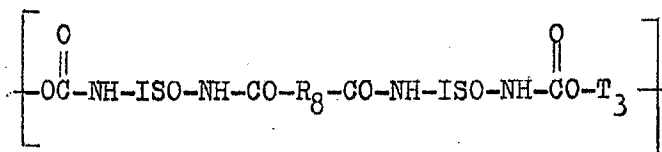
uno de los radicales representados por los símbolos Q_2 y T_3 ó T_4 un átomo de nitrógeno terciario.

Debe entenderse que, en el caso en que el poli-condensado comprenda motivos de fórmula (VIII), puede

5. estar constituido únicamente por estos motivos (poliéster) o puede comprender agrupamientos uretano o urea. En estos últimos casos, el polímero consistirá en un encadenamiento que comprenda series de motivos (VIII) enlazados a otras series de motivos (VIII) por agrupamientos



(ISO representa el resto de un diisocianato de fórmula $\text{O} = \text{C} = \text{N} - \text{ISO} - \text{N} = \text{C} = \text{O}$) y, en caso dado, agrupamientos



15. R_8 representa el enlace de valencia o un agrupamiento elegido entre los agrupamientos de fórmula:

$-\text{O}-$, $-\text{NH}-\text{NH}-$, $-\text{HN}-\text{T}_4-\text{NH}-$, $-\text{O}-\text{T}_3-\text{O}-$, $-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$

20. De una manera general, el símbolo Q_2 cuando representa el resto de un diácido que contiene un átomo de nitrógeno terciario es un radical alquileo que contiene de 2 a 12 átomos de carbono, sustituido por un radical dialquilamino o interrumpido por un radical alquilamino; un radical cicloalquileo o arileno sustituido por un radical dialquilamino, o dos de estos ciclos enlazados por un radical alquilimino; un heterociclo nitrogenado con
25. 5 ó 6 eslabones, que contiene de 1 a 2 átomos de nitrógeno, estando enlazado este átomo o uno de ellos por

404458

- 20 -



sus tres valencias a los átomos de carbono vecinales o por dos valencias a los átomos de carbono vecinales y por la tercera a un radical alquilo inferior (1 a 4 átomos de carbono).

5. El símbolo T_4 , cuando representa el resto de una diamina con nitrógeno terciario, puede elegirse entre los radicales representados por Q_2 .

10. De una manera general, el símbolo T_3 , cuando representa un resto de diol con átomo de nitrógeno terciario, es un radical hidrocarbonado alifático, que contiene de 2 a 12 átomos de carbono, lineal o ramificado, saturado o sin saturación etilénica o acetilénica, sustituido únicamente o al menos por un radical dialquilamino o interrumpido por un radical alquilimino.

15. A título de ilustración de los diácidos con átomo de nitrógeno terciario, se pueden citar en particular el ácido metiliminodiacético, el ácido dimetilamino-3 hexano dioico, el ácido dimetilamino-1-ciclopentano dicarboxílico-2,3, el ácido dimetilaminoisoftálico, el ácido dimetilaminotereftálico, el ácido metil-1 pirimidina dicarboxílico, el ácido metil-1 imidazol dicarboxílico-4,5.

20. A título de ilustración de dioles con átomo de nitrógeno terciario, se pueden citar en particular las alquilaminas sustituidas sobre el átomo de nitrógeno por dos radicales hidroxialquilo, tal como la etildietanolamina, o los alquilenglicoles sustituidos por un agrupamiento dialquilamino sobre un átomo de carbono no hidroxilado, tales como las γ -dimetilamino y γ -dietilamino-propilenglicol.

25. A título de ilustración de diaminas que contie-

30.



- nen un átomo de nitrógeno terciario, se pueden citar la dimetilamino-3 hexano diamina-1,6, la N-metilpiperazino-3 hexano diamina-1,6 la pirrolidino-3 hexano diamina-1,6, la piperidino-3 hexano diamina-1,6, la morfolino-3 hexano diamina-1,6, la N-bis(amino-3 propil)metilamina, la N-bis(amino-3 propil)ciclohexilamina, la N-bis(amino-3 propil)anilina.

- Los diácidos, dioles y diaminas que no comprenden átomos de nitrógeno terciario y que pueden intervenir en la preparación de los policondensados de fórmula (VIII) y (IX) pueden elegirse entre los diversos diácidos, dioles y diaminas citados precedentemente.

- Como ejemplos de diisocianatos de fórmula $O=C=N-ISO-N=C=O$ utilizables para la preparación de policondensados del tipo poliuretano, se pueden citar los diisocianato-1,6 hexano, el diisocianato-2,4 tolueno, el diisocianato-2,6 tolueno, el metadiisocianato-benceno, el bis(isocianato-4 ciclohexilo)-2,2 propano, el bis(isocianato-4 ciclohexil)metano, el diisocianato-1,5 pentano, el diisocianato-1,4 ciclohexano, el bis(isocianato-4 fenil)metano.

Como ejemplos de compuestos utilizables en asociación con los isocianatos precitados para obtener agrupamientos:

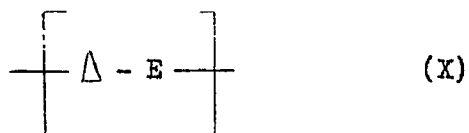
25. $-O-CO-NH-ISO-NH-CO-R_0-CO-NH-ISO-NH-CO-O-T_3-$
se pueden citar el agua, la hidrazina, la hidrazida amino-acética así como los dioles y diaminas, con o sin átomo de nitrógeno terciario, citados precedentemente.

Como ejemplos particulares de policondensados



- que comprenden agrupamientos nitrógeno terciario, se pueden citar los poliesteruretanos obtenidos a partir de un diol que comprende un átomo de nitrógeno terciario, tal como la etildietanolamina, ácido adípico y diisocianato,
5. tal como el diisocianato-4,4' difenilmetano, siendo el agente de copulación eventualmente utilizado un diol o la hidrazida aminoacética. En estos polímeros, el peso molecular del poliéster intermedio está comprendido generalmente entre 300 y 10.000.
10. Los agentes de cuaternización de agrupamientos amina terciario, así como las condiciones de tratamiento se han descrito en la literatura. De una manera general, se utilizan ésteres de ácidos minerales tales como los halogenuros y sulfatos de alquilo, de cicloalquilo y de aralquilo. Preferentemente, los radicales alquilo, cicloalquilo o aralquilo contienen como máximo 14 átomos de carbono. Como ejemplos de tales agentes de cuaternización, se pueden citar los cloruros, bromuros, yoduros de metilo, etilo, propilo, ciclohexilo, bencilo, los sulfatos de dimetilo y dietilo. Igualmente se pueden utilizar
15. derivados halogenados que comprendan otras funciones químicas tales como el cloracetaldehído.
- 20.

- Los sustituyentes de los polímeros del grupo β' y que son susceptibles de reaccionar con una amina terciaria para dar agrupamientos amonio cuaternario son generalmente átomos de halógeno. Los polímeros del grupo β' pueden definirse por tanto como que comprenden una pluralidad de motivos de fórmula (X):
- 25.



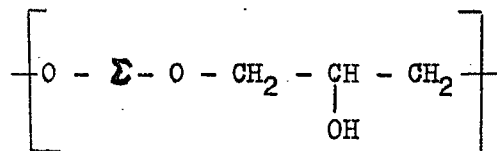


en la que el símbolo Δ representa un radical orgánico que comprende un sustituyente halógeno y el símbolo E posee el significado anteriormente indicado.

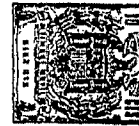
5. Debe entenderse que los polímeros del grupo β pueden comprender, en asociación con los motivos de fórmula (X), motivos exentos de agrupamientos halogenados.

10. La presencia de agrupamientos halogenados en los polímeros del grupo β puede obtenerse por polimerización de monómeros que comprendan tales agrupamientos. Ejemplos de este tipo están constituidos por los homo y copolímeros del metacrilato de cloro-2 etilo.

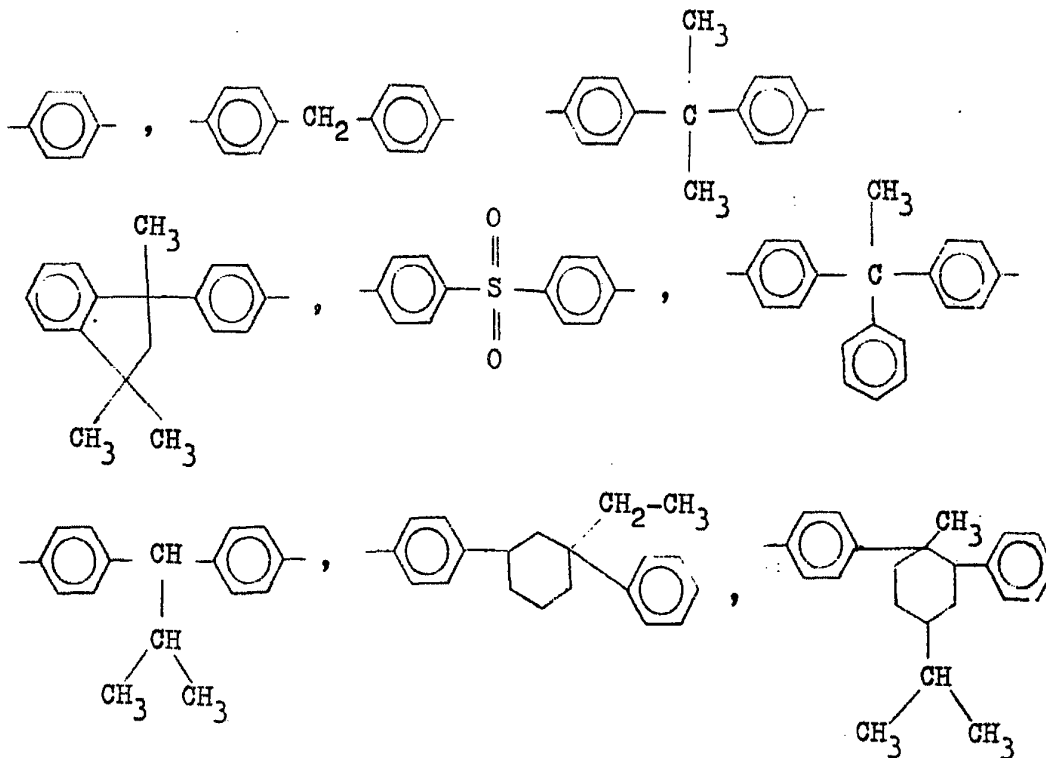
15. Más generalmente, los polímeros halogenados se obtienen por fijación de agrupamientos halogenados sobre cadenas macromoleculares exentas de tales agrupamientos. Las técnicas de fijación de agrupamientos halogenados sobre polímeros están descritas en la literatura. Entre las más utilizadas, se puede citar la halometilación, en particular la clorometilación, de polímeros que comprendan agrupamientos aromáticos, tales como los polímeros de fórmula (VI), descritos precedentemente, y el tratamiento por medio de epihalohidrinás, en particular epiclorhidrina, de polímeros que comprendan agrupamientos hidroxilos. Ejemplos particulares de tales polímeros hidroxilados son los poli(hidroxi-éteres) constituidos por una pluralidad de motivos de fórmula
- 20.
- 25.



en la que el símbolo Σ representa un radical divalente que puede elegirse del grupo constituido por los radica-



les de fórmula:

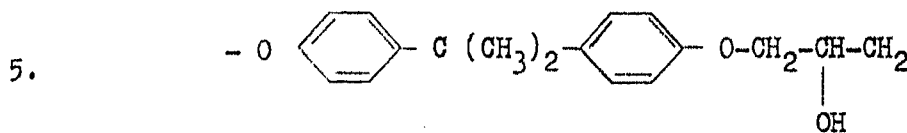


- A título de ilustración de las aminas terciarias que pueden reaccionar con los polímeros halogenados descritos anteriormente, se pueden citar las trialquilaminas, con radicales alquilo no sustituidos tales como la trimetilamina, la trietilamina, la tripropilamina, las trialquilaminas en las que uno al menos de los radicales alquilo está sustituido por un agrupamiento funcional, tal como las N-dialquilalcanolaminas, las N-alquildialcanolaminas y las trialcanolaminas, por ejemplo la dimetiletanolamina, la trietanolamina; las aminas heterocíclicas como la piridina, las picolinas, las luti-dinas, las N-alquilpiperidinas, las N,N' dialquilpiperazinas; la quinoxalina, las N-alquilmorfolinas; las aminas aromáticas yuxtánucleares como la N,N'dimetilanilina o extránucleares. Generalmente las aminas utili-
- 5.
- 10.
- 15.



zadas tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

Entre los poli(hidroxiéteres) precitados se pueden mencionar a título preferente los polímeros que presentan el motivo recurrente siguiente:



Estos poli(hidroxiéteres) se tratan preferentemente por medio de epiclorhidrina, siendo la cantidad de este último reactivo tal que la relación

$$\frac{\text{número de moles de epiclorhidrina}}{\text{número de agrupamientos OH del polímero}}$$

10. esté comprendida entre 0,2 y 5.

En la preparación de los polímeros según la invención, el polímero sulfónico y el polímero de amonio, tales como los que se han definido anteriormente, están el uno y el otro en solución en un medio orgánico. Este

15. medio orgánico puede estar constituido por un solo disolvente o por una mezcla de disolventes. El disolvente utilizado en la preparación de la solución de poli(ácido sulfónico) puede ser diferente al utilizado para la preparación de la solución de la poli(sal de amonio), con la

20. condición de que el disolvente de un polímero sea igualmente un disolvente del otro polímero, y con la condición de que sean miscibles entre sí.

25. La elección del disolvente depende de la naturaleza del polímero. Sin embargo se puede establecer que, de una manera general, los diversos polímeros precitados son solubles en los disolventes polares apróticos, tales como la dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAC),



dimetilsulfóxido (DMSO), hexametilfosfotriamina (HMPT), N-metilpirrolidona-2 (NMP), sulfolano, carbonato de etileno. Es posible evidentemente hacer uso de mezclas de estos disolventes entre sí y/o con otros disolventes orgánicos tales como cetona, ésteres...

5.

La concentración inicial de las soluciones de poli(ácido sulfónico) y poli(sal de amonio) influye sobre el aspecto físico del polímero obtenido. De una manera general, con vistas a obtener una continuidad en el polímero reticulado ionicamente, la concentración de cada uno de los polímeros de partida debe ser superior a 0,5 % y, preferentemente, debe ser superior al 1 %.

10.

El límite superior de concentración está condicionado esencialmente por imperativos tecnológicos.

15.

De una manera general, este límite es del orden del 50 %, sin que esta indicación presente un carácter imperativo.

20.

La preparación de las soluciones de poli(ácido sulfónico) y poli(sal de amonio) puede efectuarse según las técnicas generalmente empleadas en la preparación de soluciones de polímero. Habitualmente el polímero es dispersado en un primer tiempo en el disolvente mantenido a una temperatura relativamente baja (-20 a 20°C); a continuación se eleva progresivamente la temperatura hasta la obtención de una solución límpida y homogénea.

25.

La temperatura final depende de la naturaleza del polímero y del disolvente. Se sitúa generalmente entre 20 y 100°C.

30.

Tal como resulta del valor de la relación n/m indicada precedentemente, el polímero sulfónico o el polímero de amonio pueden, el uno o el otro, encon-



trarse en exceso iónico en la mezcla reaccional. De una manera preferente, la relación n/m está comprendida entre 0,2 y 5.

- La mezcla de las dos soluciones precitadas
5. puede efectuarse a temperatura generalmente comprendida entre 10 y 100°C. De una manera preferente se opera a temperatura ambiente (20 a 25°C). La formación del polielectrolito complejo se traduce por un aumento rápido de la viscosidad, a partir de que las dos soluciones se
10. ponen en contacto. La introducción en esta nueva solución de un electrolito fuertemente ionizado, comparable a los "escudos iónicos" descritos en el arte anterior provoca una disminución considerable de la viscosidad, lo que, según la interpretación generalmente admitida, muestra
15. que este electrolito ha roto, al menos parcialmente, los enlaces iónicos establecidos entre el polímero sulfónico y el polímero de amonio.

- La solución del polímero de fórmula I puede utilizarse tal cual para la realización de películas o
20. artículos conformados.

- Sucede a veces, principalmente cuando se desea preparar una membrana por colada de una solución de polielectrolito complejo, que la viscosidad de la solución recogida en el medio reaccional es demasiado elevada. Basta entonces diluir esta solución para obtener
25. la viscosidad deseada.

- Se deduce de lo que precede que la utilización de un escudo iónico no es indispensable en modo alguno en la realización de los polímeros de la invención. Es
30. evidente que no se sale del ámbito de la invención uti-

404458

- 28 -



lizando un electrolito fuertemente ionizado y soluble en medio orgánico, tal como el cloruro de litio para disminuir la viscosidad de la solución de polielectrolito complejo.

5. Las películas o membranas obtenidas a partir de las soluciones de los polielectrolitos complejos de la invención y que pueden ser planas, tubulares, espirales o de cualquier otra forma pueden presentar una estructura isótropa o anisótropa. Por membrana con estructura isótropa se entiende una membrana que presenta en todo su espesor una estructura densa o una porosidad uniforme; por membrana con estructura anisótropa se designa generalmente una membrana que presenta un gradiente de porosidad de una cara a la otra, pudiendo una de las caras, en el límite, estar totalmente exenta de poros.
- 10.
- 15.

- Las membranas isótropas se obtienen generalmente por simple colada de la solución de polielectrolito complejo sobre una superficie apropiada (tal como placa de vidrio o placa, tubo, espiral o cinta metálicas) y a continuación eliminación del disolvente. Las membranas anisótropas pueden obtenerse por inmersión de la placa que soporta la capa de solución de polímero en un baño de coagulación del polímero. Generalmente, el baño de coagulación está constituido por agua, o por mezclas agua-disolventes orgánicos o también por soluciones acuosas de electrolitos.
- 20.
- 25.

- Debe entenderse que los polielectrolitos complejos según la invención pueden contener cargas o plastificantes, pudiendo mezclarse estas cargas o plastifi-
- 30.

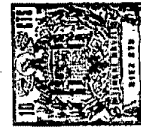


cantes directamente en el polielectrolito complejo o haberse incorporado previamente en el polímero y/o el polímero de amonio de partida.

5. Igualmente las membranas pueden estar constituidas unicamente por la película de polímero, cargada o no o comprender una armadura tal como tejido, tricot o red a base de fibras naturales o sintéticas.

10. Los polielectrolitos complejos según la invención pueden utilizarse en los dominios más diversos; pueden utilizarse en el dominio textil, en forma de hilos, tejidos o de composiciones de tratamiento de hilos o tejidos, destinadas a aportar ciertas propiedades tales como afinidad tintorial, hidrofilia, antiestaticidad, pudiendo ajustarse estas propiedades en función del exceso aniónico o catiónico del polímero.

15. Las membranas pueden utilizarse principalmente para el fraccionamiento de soluciones según las técnicas de ultrafiltración, la osmosis inversa y la diálisis. Estas membranas, en particular anisótropas, presentan en efecto un grado de expulsión de especies macromoleculares particularmente elevado al mismo tiempo que presentan una permeabilidad al agua importante. Hay que hacer notar que un tratamiento térmico en agua permite modificar la estructura de la membrana y hacer variar su zona de detención (límite de peso molecular de los compuestos que atraviesan la membrana) desde un valor elevado (por ejemplo 10 a 15.000) hasta un valor muy bajo (del orden de 2 a 300). Estas membranas asocian a sus propiedades de permeación propiedades mecánicas elevadas que les permiten, por ejemplo en ultrafiltración,
- 20.
- 25.
- 30.



soportar sin daño las presiones de utilización.

- Las películas de polielectrolitos complejos pueden utilizarse igualmente como separadores de baterías. Estos polielectrolitos pueden servir además en las aplicaciones médicas, principalmente en los riñones y pulmones artificiales debido a las propiedades de diálisis y de permeación al gas de las membranas preparadas a partir de estos polímeros y más generalmente en la confección de prótesis y todos los artículos que deben estar en contacto con la sangre, porque estos polímeros poseen notables propiedades antitrombogénicas.

- Estos polímeros pueden utilizarse además como cueros artificiales o en la realización de revestimientos conductores de la electricidad o de revestimientos antiestáticos.

Las aplicaciones enumeradas anteriormente no constituyen más que ejemplos de utilización de los polímeros de la invención y no limitan su alcance.

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

EJEMPLO 1

- 1.- Se prepara una solución A_1 de viscosidad 145 poises a 25° a partir de 9 g de un copolímero (a_1) acrilonitrilo-metalil sulfonato sódico y 41 cm³ de dimetilformamida (DMF). Este copolímero cuya capacidad de intercambio de iones es de 1265 miliequivalentes/kg y que contiene 1 agrupamiento $-SO_3Na$ por cada 40 átomos de carbono se ha preparado por polimerización de los monómeros en una solución acuosa que comprende



300 g de cloruro sódico por litro de solución.

5. Se prepara una solución B_1 de viscosidad 33 poises a 25°C, a partir de 9 g de un copolímero (b_1) acrilonitrilo/vinil-3-metil-6 piridina cuaternizada por medio de sulfato de metilo y 41 cm³ de DMF. Este copolímero presenta una capacidad de intercambio de iones de 1265 miliequivalentes/kg y contiene 1 agrupamiento amonio cuaternario por cada aproximadamente 39 átomos de carbono. El copolímero no cuaternizado se ha obtenido
10. por copolimerización de dos monómeros en solución en dimetilsulfóxido, en presencia de azo-bisisobutironitrilo.

La relación

15.
$$\frac{\text{número de agrupamientos } -\text{SO}_3\text{Na en el copolímero } a_1}{\text{número de agrupamientos } -\text{N}^+\text{SO}_4\text{CH}_3 \text{ en el copolímero } b_1}$$
 es igual a 1.

20. Se mezclan las soluciones A_1 y B_1 y se obtiene inmediatamente una solución (A_1B_1); de viscosidad superior a 2000 poises, del polímero procedente de la reticulación iónica formada entre los copolímeros (a_1) y (b_1). Esta reticulación iónica se pone en evidencia por el hecho de que si se incorporan 250 mg de cloruro de litio en el medio reaccional, se observa una neta disminución de la viscosidad.

25. 2.- Se lleva a 1200 poises a 25°C la viscosidad de la solución A_1B_1 por dilución por medio de DMF y a continuación se extiende esta solución sobre una placa de vidrio (espesor de la capa 300 micras) y se sumerge inmediatamente el conjunto en agua a 25°C. La membrana se despegará por sí misma al cabo de 3 minutos.
- 30.



Esta membrana de espesor total 140 micras es blanca y opaca y presenta una cara brillante (lado aire) y una cara mate (lado placa de vidrio).

- 3.- La membrana se sumerge durante 10 minutos en agua a 50° y a continuación se utiliza después en una operación de fraccionamiento de soluciones de proteínas. Con este objeto, se coloca en un aparato de ultrafiltración. La cara brillante de la membrana se encuentra del lado de la solución a filtrar. La filtración se efectúa bajo una presión de 2 bares (diferencia de presión entre aguas arriba y aguas abajo de la membrana).

Se determina el grado de expulsión de proteínas y el grado de ultrafiltración.

- Se recuerda que el grado expulsión puede ser definido por el número:

$$100 \times \left[1 - \frac{\text{peso de macromolécula en el ultrafiltrado, por unidad de volumen de este último}}{\text{peso de macromolécula en la solución a filtrar por unidad de volumen de ésta.}} \right]$$

- La naturaleza y la concentración de las proteínas filtradas, así como los resultados obtenidos están indicados a continuación.

Solución sometida a ultrafiltración	Naturaleza de la proteína	albúmina bovina	ovalbúmina	lisozima
	Peso molecular medio	70.000	45.000	15.000
	Concentración en g/l	1	1	1
Resultados	Caudal de ultrafiltrado	0,25 cm ³ /mn.cm ²		
	Grado de expulsión	100 %		



5. Una membrana obtenida según 2 anterior pero su-
mergida durante 10 mn en agua a 65° presenta, en ultra-
filtración, un caudal de ultrafiltrado de 0,03 cm³/mn.cm³
(presión 2 bares) y un grado de expulsión de un dextrano
de peso molecular 10.000 del 74 % (concentración inicial
4 g/l).

10. 4.- La membrana descrita bajo 3 se examina bajo
el ángulo de la antitrombogénesis. Para hacer esto se
corta en esta membrana un disco de 4,5 cm de diáme-
tro y a continuación se deposita sobre este disco, a
temperatura de 37°C, 1/2 cm³ de sangre humana recientemen-
te tomada. El disco se sacude a continuación cada 30
segundos hasta coagulación de la sangre. Se comprueba
que ésta no interviene más que al cabo de 75 mn, a 37°C.

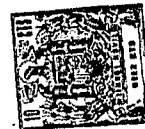
15. EJEMPLO 2

1.- Se prepara una solución A₂ de viscosidad
327 poises a 25° a partir de 15 g de un copolímero (a₂)
acrilonitrilo-metalil sulfonato sódico y 68 cm³ de DMF.
El copolímero, preparado como el del ejemplo 1, posee
20. una capacidad de intercambio de iones de 570 miliequiva-
lentes/kg y contiene 1 agrupamiento -SO₃Na por cada apro-
ximadamente 94 átomos de carbono.

25. Se prepara una solución B₂, de viscosidad 71
poises a 25°C, a partir de 9,8 g de un copolímero (b₂)
acrilonitrilo/vinil-3 metil-6 piridina cuaternizada por
sulfato de metilo y 45 cm³ de DMF. Este copolímero posee
una capacidad de intercambio de iones de 871 miliequiva-
lentes/kg y contiene 1 agrupamiento -N⁺ SO₄CH₃⁻ por cada
58 átomos de carbono aproximadamente.

30. Se mezclan las soluciones A₂ y B₂ y se obtiene

- 34'404458



una solución A_2B_2 , de viscosidad 1318 poises, de un polímero procedente del enlace iónico entre los dos copolímeros a_2 y b_2 .

5. 2.- Por adición de DMF, se lleva la viscosidad de la solución A_2B_2 a 512 poises.

Se cuele la solución así diluida sobre una placa de vidrio (espesor de la capa 300 micras) y se sumerge el conjunto en agua a 20°. Al cabo de 4 minutos, la membrana se despega de la placa de vidrio. Esta membrana

10. tiene un espesor total de 200 micras, y presenta el mismo aspecto que la membrana del ejemplo 1.

Esta membrana se utiliza para la separación de diversas sustancias por ultrafiltración (2 bares de presión salvo indicación en contra) tal cual o tras diversos

15. tratamientos, como se indica a continuación:

α - Membrana utilizada tal cual:

- . Caudal de ultrafiltración: $1,2 \text{ cm}^3/\text{mn.cm}^3$
- . Propiedades de filtración: - la membrana detiene al 100 % la albúmina bovina, la ovalbúmina, la
20. lisozima, el citocromo C (PM. 12.400).

β - Membrana tratada 10 minutos en agua a 50°C.

- . Caudal de ultrafiltración: $0,8 \text{ cm}^3/\text{mn.cm}^2$.
- . Propiedades de filtración: la membrana deja pasar totalmente el dextrano de PM. 10.000.

25. γ - Membrana tratada 10 mn en agua a 60°C.

- . Caudal de ultrafiltrado: $0,09 \text{ cm}^3/\text{mn.cm}^2$.
- . Propiedades de filtración: la membrana detiene el dextrano (PM. 10.000) con un grado de expulsión de 67 %.

30. δ - Membrana tratada 10 mn en agua a 85°C.



- . Caudal de ultrafiltrado: $0,0017 \text{ cm}^3/\text{mn.cm}^2$
 - . Propiedades de filtración: la membrana detiene la rafinosa (PM. 594) con un grado de expulsión del 52 %.
5. ξ - Membrana tratada 10 mn en agua a 95°C .
- . Caudal de ultrafiltrado: $0,0013 \text{ cm}^3/\text{mn.cm}^2$
(bajo 3 bares).
 - . Propiedades de filtración: la membrana detiene el cloruro sódico con un grado de expulsión del 19 %.
10. Los ensayos descritos anteriormente muestran que es posible modificar las propiedades de filtración de la membrana por un simple tratamiento térmico en agua.
- EJEMPLO 3
15. 1.- Se prepara una solución A_3 , de viscosidad 41,5 poises a 25° , a partir de 9 g de una poliariléter/sulfona sulfonada y 16 cm^3 de DMF. La poliariléter/sulfona sulfonada, que tiene una capacidad iónica de 830 miliequivalentes/kg, se ha preparado según la técnica descrita en el ejemplo 1 de la patente francesa 2.040.950.
20. Se prepara una solución B_3 , de viscosidad 130,5 poises a 25° , a partir de 5,08 g de una resina fenoxi, que comprende agrupamientos amonio cuaternario y 9 cm^3 de DMF. La resina fenoxi modificada, que tiene una capacidad iónica de 1470 miliequivalentes/kg se ha preparado
25. por reacción de trimetilamina con una resina fenoxi previamente tratada con epíclorhidrina, según la técnica descrita en el ejemplo 1 de la solicitud francesa que lleva el número de registro nacional 70.22.514.
30. Se mezclan las soluciones A_3 y B_3 y se obtiene una solución A_3B_3 de viscosidad 169,5 poises.



2.- Una parte de esta solución se cuele sobre una placa de vidrio (espesor de la capa 300 micras) y a continuación se sumerge la placa en agua a 25°. La membrana, que se separa de su soporte al cabo de 3 mn se examina bajo el aspecto de sus propiedades antitrombogénicas según la técnica del ejemplo 1 párrafo 4. La coagulación de la sangre no se produce más que al cabo de 35 minutos.

3.- Otra parte de la solución A_3B_3 se cuele sobre una placa de vidrio (espesor de la capa 150 micras) y a continuación la placa se coloca en una estufa a 60° durante 24 horas.

Se recoge una película transparente de 70 micras de espesor, cuyas propiedades mecánicas son las siguientes:

Resistencia a la tracción a la rotura: 600 kg/cm²

Alargamiento a la rotura: 85 % (medidas efectuadas sobre probetas de 50 mm de longitud y 6,5 mm de anchura).

EJEMPLO 4

1.- Se prepara una solución A_4 de viscosidad 10 poises a 25°, a partir de 8 g de la poliariléter sulfona/sulfonada utilizada en el ejemplo precedente (830 miliequivalentes/kg) y 32 cm³ de DMF.

Se prepara una solución B_4 de viscosidad 60 poises a 25° a partir de 5,26 g del copolímero acrilonitrilo/vinil-3 metil-6 piridina cuaternizada utilizada en el ejemplo 1 y 21 cm³ de DMF.

Se mezclan las dos soluciones y se obtiene una solución A_4B_4 de fuerte viscosidad.



- 2.- Se diluye la solución A_4B_4 por adición de DMF y se cuele la solución sobre placa de vidrio (espesor de la capa 300 micras). La placa se sumerge en agua a 25°. Al cabo de 5 minutos, la membrana se despega del soporte. Esta membrana de espesor 200 micras es blanca y presenta una cara brillante y una cara mate.
- 5.
- 3.- En ultrafiltración, bajo presión de 2 bares, esta membrana tiene un caudal de ultrafiltrado de $1 \text{ cm}^3/\text{mm} \cdot \text{cm}^2$ y detiene el 100 % la lisozima, la ovalbúmina y la albúmina bovina.
- 10.
- 4.- Esta membrana se pone en contacto con la sangre como se ha descrito en el ejemplo 1: la coagulación de la sangre no interviene más que al cabo de 95 minutos.
15. EJEMPLO 5
- 1.- La solución A_5 de viscosidad 61 poises a 25° se prepara a partir de 14 g del copolímero acrilonitrilo/metililsulfonato sódico del ejemplo 1 y de 86 cm^3 de DMF.
20. La solución B_5 de viscosidad 22 poises a 25° se prepara a partir de 9,16 g del copolímero acrilonitrilo/vinil-3 metil-6 piridina cuaternizado, utilizado en el ejemplo 1 y de 56 cm^3 de DMF.
25. La mezcla de las dos soluciones entraña una reticulación iónica entre los dos copolímeros y hace ascender la viscosidad de la mezcla a 335 poises.
30. 2.- La solución obtenida se cuele sobre placa de vidrio (espesor de la capa 300 micras) a continuación se sumerge en agua a 25°. La membrana obtenida al cabo de 3 minutos, de espesor 200 micras, presenta una cara mate y una cara brillante. Esta membrana se sumerge durante 10



minutos en agua a 50°.

En ultrafiltración, esta membrana detiene al 100 % la albúmina bovina, la ovalbúmina, la lisozima, con un caudal de ultrafiltrado de $1 \text{ cm}^3/\text{mn.cm}^2$ (presión 2 bares).

5.

EJEMPLO 6

1.- La solución A_6 , de viscosidad 366 poises a 25° se prepara a partir de 17 g del copolímero del ejemplo 1 (solución A_1) y 83 cm^3 de DMF.

10.

La solución B_6 , de viscosidad 195 poises a 25° se prepara a partir de 17 g del copolímero del ejemplo 1 (solución B_1) y 83 cm^3 de DMF.

La mezcla de las dos soluciones entraña la reticulación iónica entre los polímeros y hace ascender la viscosidad de la solución A_6B_6 a 1.700 poises.

15.

2.- Se lleva la viscosidad a 671 poises por adición de 411 mg de cloruro de litio.

Se prepara una membrana de espesor 200 micras por coagulación en agua a 25°, como se ha descrito precedentemente.

20.

En ultrafiltración, bajo presión de 2 bares, esta membrana detiene al 100 % la lisozima, la ovalbúmina y la albúmina bovina, con un caudal de ultrafiltrado de $0,8 \text{ cm}^3/\text{mn.cm}^2$.

25.

3.- Una película de espesor 100 micras obtenida por colada de la solución A_6B_6 (tras disminución de la viscosidad a 671 poises) y a continuación eliminación del disolvente por residencia de 24 horas en estufa a 60°C, es transparente y homogénea. Esta película presenta las propiedades mecánicas siguientes:

30.



- En estado seco: resistencia a la tracción a la rotura:
 676 kg/cm²
 alargamiento a la rotura: 17 %.

5. - En estado húmedo (tras residencia de 24 horas en agua a 25°C) resistencia a la tracción a la rotura: 362 kg/cm²
 alargamiento a la rotura: 6 %.

EJEMPLO 7

10. 1.- La solución A₇ de viscosidad 87 poises a 25°C se prepara a partir de 17 g del copolímero del ejemplo 1 (solución A₁) y 83 cm³ de DMF.

15. La solución B₇ de viscosidad 2,5 poises a 25°C se prepara a partir de 9,6 g de un poliéster-poliuretano cuaternizado de 47 cm³ de DMF. Este poliéster-poliuretano, que tiene una capacidad iónica de 2.234 miliequivalentes/kg se obtiene por cuaternización por medio de sulfato de metilo del polímero denominado polímero A en la solicitud francesa que lleva el número de registro nacional 70.18.568.

20. Por mezcla de las soluciones A₇ y B₇, se obtiene una solución de polímero reticulado iónico, siendo la viscosidad de esta solución de 110 poises.

25. 2.- Esta solución se cuele sobre placa de vidrio (espesor de la capa 300 micras) a continuación se seca parcialmente (5 minutos a 25°C bajo una corriente de nitrógeno). La placa se sumerge a continuación en agua (20°C). La membrana se despega al cabo de 5 minutos. Esta membrana, de espesor 150 micras presenta una cara brillante y una cara mate.

30. En ultrafiltración, bajo presión de 2 bares, esta membrana detiene al 100 % la albúmina bovina, con un

404458



caudal de $0,445 \text{ cm}^3/\text{mn} \cdot \text{cm}^2$.

3.- Una película de 60 micras de espesor obtenida por colada de la solución A₇B₇ sobre placa de vidrio y residencia en estufa a 60° durante 24 horas presenta las propiedades mecánicas siguientes:

5.

En estado seco: resistencia a la tracción a la rotura:

455 kg/cm^2

alargamiento a la rotura: 3,3 %.

En estado húmedo (tras inmersión de 24 horas en agua a

10.

25°C) resistencia a la tracción a la ro-

tura: 117 kg/cm^2

alargamiento a la rotura: 19,5 %

EJEMPLOS 8 a 14

15.

Se efectúa una serie de ensayos utilizando por una parte un copolímero (α) acrilonitrilo/metililsulfonato de sodio que tiene una viscosidad específica de 0,862 y una capacidad de intercambio de iones de 584 miliequivalentes/kg y, por otra parte, un copolímero (β) acrilonitrilo/vinil-3 metil-6 piridina cuaternizado por medio de sulfato de metilo (viscosidad específica: 1,6, capacidad de intercambio de iones: 540 miliequivalentes/kg).

20.

Se preparan con estos copolímeros soluciones (concentración 14 %) en una mezcla DME/agua (95-5 % en pesos).

25.

Se preparan membranas a partir de mezclas de estas soluciones (en proporciones variadas), según la técnica descrita en el ejemplo 1 (párrafo 2). La temperatura del agua es de 25°C y el tiempo de despegado de aproximadamente 1 mn 30 segundos.

30.

En la tabla siguiente se indica:



- Las proporciones de los copolímeros en la mezcla de los dos copolímeros.

- El exceso catiónico que resulta.

- El caudal de agua de la membrana (cm³/mn.cm²)

5. bajo 2 bares a 20°C.

- El caudal de ultrafiltrado en una operación de ultrafiltración de una solución de lisozima (concentración 1 g/l en solución acuosa de NaCl 0,1 M).

Ejemplos	% pond. comp. α / % pond. comp. β	Exceso Catiónico	Caudal agua (2 b.-20°C)	Ultrafiltración Lisozima	
				Grado expulsión	Caudal UF
8	60 / 40	140 meq/kg	aprox. 1,2 (1)	100 %	0,20
9	65 / 35	190 meq/kg	aprox. 0,5 (1)	100 %	0,20
10	70	250 meq/kg	0,3 (1)	100 %	0,10
11			0,6 (2)		
12	75 / 25	300 meq/kg	0,14 (3)	100 %	0,12
13			0,26 (4)		
14			0,45 (5)		

10. (1) - membrana de 250 μ de espesor
 (2) - membrana de 100 μ de espesor
 (3) - membrana de 270 μ de espesor
 (4) - membrana de 150 μ de espesor
 (5) - membrana de 80 μ de espesor

15. EJEMPLOS 15 a 19

1.- Se preparan membranas por coagulación, según la técnica descrita en el ejemplo 3. Los polímeros de partida son los utilizados en este ejemplo pero las pro-



porciones de las soluciones A₃ y B₃ son tales que se tenga, un exceso de cargas positivas (+) o negativas (-) (expresado en miliequivalentes/g de membrana seca). Estas membranas presentan una cara brillante (densa) y una cara mate (porosa).

5.

2.- Las membranas, obtenidas según el párrafo 2 del ejemplo 3 se lavan sucesivamente con agua (24 horas a 25°), se lavan por medio de una solución acuosa de HCl (0,05 N) (24 horas a 25°), se lavan por medio de agua destilada desionizada, se lavan con sosa (0,05 N) y a continuación de nuevo con agua destilada; estas membranas se lavan finalmente por medio de líquido fisiológico (37° - 5 días).

10.

El líquido fisiológico utilizado tiene la siguiente composición:

15.

- Cloruro sódico	5,845 g/l
- Cloruro de potasio	0,224 "
- Cloruro de magnesio (6 H ₂ O)	0,152 "
- Acetato sódico (3 H ₂ O)	5,171 "
- Cloruro cálcico (6 H ₂ O)	0,33 "

20.

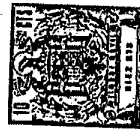
3.- Se procede, sobre estas membranas a un ensayo de hemocompatibilidad. Este ensayo se efectúa en las condiciones siguientes:

25.

Las membranas se plegan en forma de cornetes (conos, de diámetro de base 7 cm y altura 6 cm) colocados en conos de vidrio sumergidos en un baño de agua termostatada a 37°. 30 minutos antes de efectuar el ensayo los cornetes se llenan con una solución de líquido fisiológico.

30.

En el momento de efectuar el ensayo, el líquido



fisiológico se tiró; 0,5 ml de sangre humana recientemente tomada en la vena radial, por medio de una jeringa de poliestireno provista de una aguja hidrofugada, se vierten en el cornete. La sangre está en contacto con la cara densa de la membrana.

5.

El cono de vidrio se agita cada 30 segundos. Se determina el tiempo que transcurre entre el momento en que la sangre está en contacto con el material del cornete y el momento en que la sangre permanece fija en el fondo del cornete cuando el cono se invierte.

10.

Con objeto de facilitar las comparaciones, se procede, para cada muestra de sangre, a un ensayo testigo en el que la sangre se coloca directamente en el cornete de vidrio. Cada membrana da lugar a 4 ensayos (+ 4 ensayos testigos) y se determina (Δt) la media de las diferencias de los tiempos de coagulación, medidas sobre la membrana a ensayar y sobre el cono de vidrio.

15.

Se obtienen los resultados siguientes:

Ejemplos	Exceso iónico (meq/g)		Δt
	+	-	
15		0,5	+1 mn 40 s
16		0,2	+5 mn
17	0,2		+5 mn
18	0,5		+4 mn 30 s
19	0,65		+4 mn 30 s

20.

404458



EJEMPLOS 20 a 25

5. Se utiliza un copolímero acrilonitrilo/meta-
lilsulfonato sódico de capacidad de intercambio de iones
1.100 miliequivalentes/kg y un copolímero acrilonitrilo/
vinil-3 metil-6 piridina cuaternizada al sulfato de meti-
lo de 1.100 miliequivalentes/kg.

10. El disolvente es en los dos casos la DMF y
las proporciones de las soluciones de cada uno de los co-
polímeros son tales que se tenga un exceso de cargas po-
sitivas o negativas (en miliequivalentes/g de membrana
seca).

Se preparan por coagulación membranas según el
punto 2 del ejemplo 1.

15. Estas membranas se acondicionan de la misma ma-
nera que las de los ejemplos 15 - 19 (punto 2), con ex-
cepción del lavado con sosa, reemplazado por un lavado
con NaCl.

En la tabla siguiente, se indica:

20. - El exceso aniónico o catiónico de las mem-
branas.

- La afinidad tintorial (0 indica que no hay
ninguna fijación de colorante, + indica la fijación).

25. - El valor de Δt en el ensayo de hemocompati-
bilidad (efectuado en las condiciones de los ejemplos
15 - 19).

El colorante ácido es el azul de alizarina
(600 mg/litro agua).

El colorante básico es el azul de astrazon
(600 mg/litro agua).



404458

Ejemplos	Exceso iónico (meq/g)		Afinidad tintorial		Δt (vidrio)
	+	-	Colorante ácido	Colorante básico	
20	0,5		+	0	+ 7mn 30s
21	0,2		+	0	+ 4mn 30s
22	0	0	+	+	+ 4mn 15s
23		0,2	0	+	+ 6mn 15s
24		0,4	0	+	+ 6mn 25s
25		0,6	0	+	+ 6mn 10s

5.

EJEMPLOS 26 a 34

Se utilizan los polímeros de los ejemplos 20-25.

10.

Las proporciones de soluciones de cada uno de los polímeros son tales que se tenga un exceso iónico.

Las membranas se preparan por colada de la mezcla de soluciones sobre una placa de vidrio y a continuación secado a 60° durante 12 h bajo presión reducida a 400 mm de mercurio.

15.

Tras secado, las membranas permanecen una semana en agua a 37°. Algunas muestras sufren a continuación un tratamiento térmico en agua destilada de 8 mn a 60° ó 100° ó 1 mn a 150°.

20.

Estas membranas se lavan a continuación por medio de líquido fisiológico (5 días - 37°).

404458



Ejemplos	Exceso iónico meq/g		Tratamiento térmico (temperatura)	Afinidad tintorial		Δt (vidrio)
	-	+		Colorante ácido	Colorante básico	
26	0,6		-	0	+	+4 mn 30 s
27	0,6		60°	0	+	+5 mn 40 s
28	0,6		100°	0	+	+6 mn 5 s
5. 29		0,2	-	+	0	+4 mn 50s
30		0,2	100°	+	0	+6 mn 10s
31		0,2	150°	+	0	+6 mn 35s
32		0,5	-	+	0	+5 mn
33		0,5	100°	+	0	+7 mn 20s
10. 34		0,5	150°	+	0	+9 mn 50s

N O T A

=====

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 modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con el nº 71 23235 de 2 de julio de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años

15.

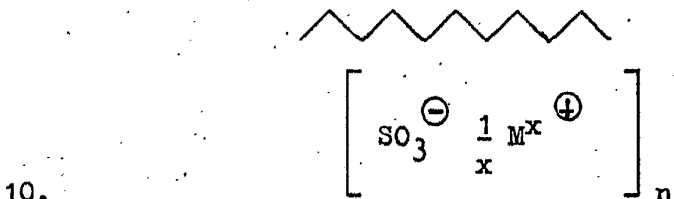
20.


404458

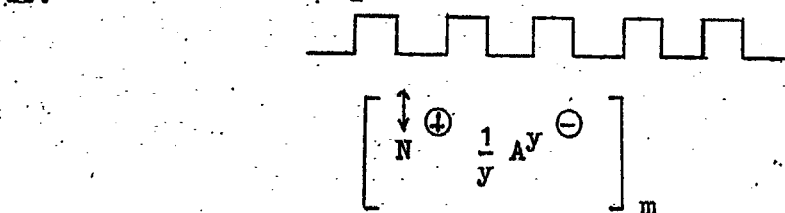




en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLI-
MEROS RETICULADOS IONICAMENTE; caracterizándose por lo si-
guiente:

- 5. 1ª.- Procedimiento para la obtención de políme-
ros reticulados iónicamente, caracterizado porque se forma
una solución orgánica de un polímero de fórmula (I₁):



- 15. en la cual el símbolo  representa una ca-
dena macromolecular que comprende agrupamientos suscepti-
bles de ser ligados por enlace covalente a agrupamientos
-SO₃⁻, M representa un ión hidrógeno o un ión de metal al-
calino o alcalino térreo y x es igual a 1 ó 2, y una solu-
ción orgánica, en el mismo disolvente que para la primera
solución o en disolvente diferente pero miscible con el pre-
cedente y compatible con el polímero I₁, de un polímero de
fórmula (I₂):





- 25. en la cual el símbolo N[⊕] representa un agrupamiento amó-
nico cuaternario, el símbolo  representa
una cadena macromolecular que comprende agrupamientos que
pueden dar lugar a la formación de los agrupamientos N[⊕],
30. no conteniendo la cadena  agrupamientos



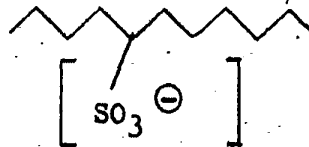


404458

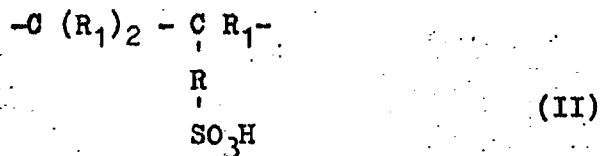
antagónicos con respecto a los de la cadena  y susceptibles de provocar la formación de enlaces covalentes entre las dos cadenas, el símbolo \longleftrightarrow indica que los agrupamientos N^{\oplus} están ligados a la cadena

5.  por, al menos, un enlace covalente, A representa un grupo hidróxilo o el anión de un ácido mineral u orgánico de fórmula AH_y , siendo y igual a 1, 2 ó 3, estando la proporción $\frac{n}{m}$ comprendida entre 0,1 y 10 y siendo los polímeros I_1 y I_2 insolubles uno y otro en el agua pero solubles en un mismo medio orgánico líquido, se mezclan las dos soluciones así obtenidas y se aísla el polímero reticulado iónicamente resultante.
- 10.

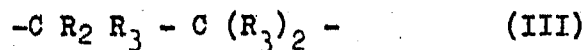
15. 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero de fórmula I_1 , que conduce al encadenamiento:



20. está constituido por una pluralidad de motivos de fórmula:



25. eventualmente asociados a motivos de fórmula:



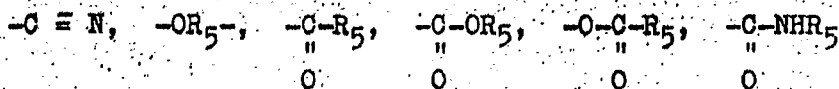
30. en las que los diversos radicales R_1 , de significación idéntica o diferente pueden representar el hidrógeno o un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono; el



404458



- símbolo R pueda representar: bien un simple enlace de valencia, bien un agrupamiento divalente puramente hidrocarbonado cuyas valencias libres están portadas por una cadena puramente alifática saturada o no saturada, recta o ramificada, o por un núcleo aromático, o por una cadena mixta, estando portada una de las valencias libres por un átomo de carbono alifático y la otra valencia libre por un átomo de carbono aromático, bien un agrupamiento -O-R'- ó -S-R'-, representando R' un agrupamiento divalente tal como el definido anteriormente para R, bien un agrupamiento divalente constituido por agrupamientos puramente hidrocarbonados alifáticos y/o aromáticos enlazados entre sí por átomos de oxígeno o de azufre, estando portadas las valencias libres por átomos de carbono alifáticos y/o aromáticos; bien agrupamientos divalentes tales como los precedentes donde uno o varios átomos de carbono portan además sustituyentes tales como los átomos de halógeno o radicales hidroxilos, los diversos símbolos R₂, en la fórmula III, idénticos o diferentes entre sí o entre varios motivos de fórmula III pueden representar un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono; los símbolos R₃ idénticos o diferentes pueden tener el significado de R₂ ó representar un agrupamiento elegido del grupo constituido por los radicales de fórmulas:



en las que el símbolo R₅ representa un átomo de hidrógeno o un radical alquilo, lineal o ramificado, que contenga de

30.






404458

1 a 30 átomos de carbono, un radical cicloalquilo, que con-
tenga 5 ó 6 átomos en el ciclo, un radical arilo, alcóxil-
arilo o aralcoxilo.

5. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque el polímero de fórmula I₁ es un policonden-
sado que comprende una pluralidad de motivos de fórmulas:



10. en las que el símbolo Q₁, que representa el resto de un
diácido de fórmula HOOC - Q₁ - COOH puede ser un radical
alquileno que contenga de 3 a 10 átomos de carbono o un ra-
dical fenileno, comprendiendo el citado radical alquileno
o fenileno un sustituyente -SO₃H, el símbolo T₁, que repre-
senta el resto de un diol de fórmula HO - T₁ - OH y el sím-
bolo T₂, que representa el resto de una diamina de fórmula
H₂N - T₂ - NH₂, puede ser un radical alifático de cadena
recta o ramificada que contenga de 3 a 10 átomos de carbo-
no, cicloalifático con 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo,
aromático monocíclico no sustituido o sustituido por uno o
dos radicales alquilo que tengan de 1 a 4 átomos de carbono,
o un radical constituido por varios radicales alifáticos o
aromáticos enlazados entre sí directamente o por un radical
hidrocarbonado divalente que contenga de 1 a 4 átomos de
carbono o por un heteroátomo tal como el oxígeno, el azu-
fre, el nitrógeno, o también por un agrupamiento divalente
tal como -SO₂-.

20. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-
terizado porque la cadena  comprende moti-
vos escogidos en el grupo constituido por los motivos de

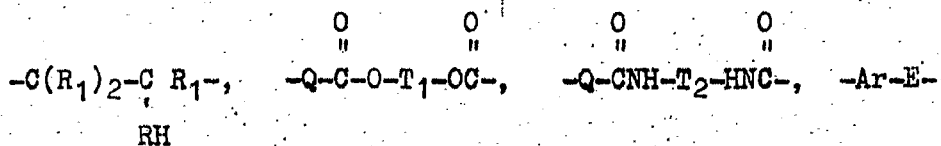
25

30.

404458



fórmulas:



5

10

15

20

25

30.

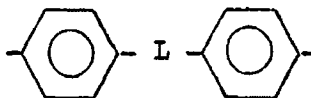
en las que el símbolo R puede representar bien un simple enlace de valencia, bien un agrupamiento divalente puramente hidrocarbonado cuyas valencias libres están portadas por una cadena puramente alifática saturada o no saturada, recta o ramificada, o por un núcleo aromático, o por una cadena mixta, estando portada una de las valencias libres por un átomo de carbono alifático y la otra valencia libre por un átomo de carbono aromático; bien un agrupamiento -O-R'- ó -S-R'-, representando R' un agrupamiento divalente tal como el definido anteriormente para R, bien un agrupamiento divalente constituido por agrupamientos puramente hidrocarbonados alifáticos y/o aromáticos enlazados entre sí por átomos de oxígeno o de azufre, estando portadas las valencias libres por átomos de carbono alifáticos y/o aromáticos, bien agrupamientos divalentes tales como los precedentes donde uno o varios átomos de carbono portan además sustituyentes tales como los átomos de halógeno o radicales hidroxilo; los símbolos R₁ pueden representar el hidrógeno o un radical alquilo que tenga de 1 a 4 átomos de carbono; el símbolo T₁ y el símbolo T₂ pueden representar un radical alifático de cadena recta o ramificada que contenga de 3 a 10 átomos de carbono, cicloalifático con 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo aromático monocíclico no sustituido o sustituido por uno o dos radicales alquilo que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, o un radical constituido por varios




404458

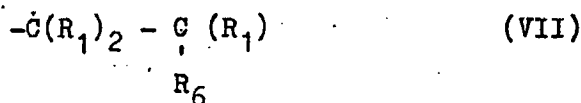


- radicales alifáticos o aromáticos enlazados entre sí directamente o por un radical hidrocarbonado divalente que contenga de 1 a 4 átomos de carbono o por un heteroátomo tal como el oxígeno, el azufre, el nitrógeno, o también por un agrupamiento divalente tal como $-SO_2-$, el símbolo Q puede representar un radical alquileno que contenga de 3 a 10 átomos de carbono o un radical fenileno, el símbolo Ar que puede ser diferente de un motivo al otro representa un radical aromático divalente elegido de entre los radicales fenileno, eventualmente sustituidos por uno o dos radicales alquilo o arilo, en particular p.fenileno y los radicales de fórmula:



- en la que el símbolo L representa un radical alquileno o alquilideno que contenga de 1 a 12 átomos de carbono o un agrupamiento $-CO-$; o un radical divalente que comprende al menos un sustituyente aromático, y el símbolo E, que puede ser diferente de un motivo al otro representa un agrupamiento divalente que puede elegirse de entre los agrupamientos $-O-$, $-SO_2-$, $-(CH_2)_v-$, $-C(CH_3)_2-$ estando v comprendido entre 1 y 4.


- 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cadena  comprende motivos de fórmula:

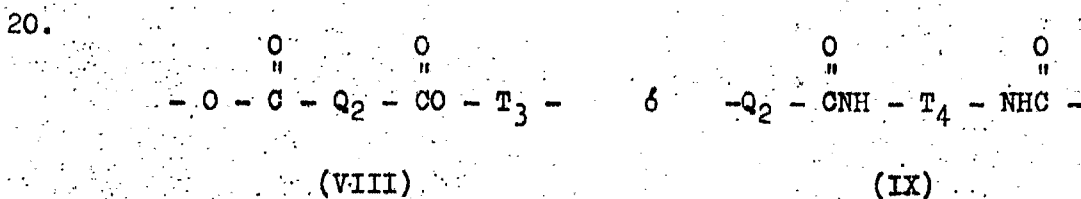


- eventualmente asociados a motivos de fórmula III en los que los símbolos R_1 , R_2 y R_3 pueden tener los significados dados



- precedentemente y el símbolo R_6 representa un agrupamiento $-N(R_7)_2$ ó un radical hidrocarbonado monovalente, elegido del grupo constituido por los radicales alquilo lineales o ramificados, que contienen de 1 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo y fenilo, comprendiendo estos diferentes radicales un sustituyente $-N(R_7)_2$; los radicales constituidos por un heterociclo mono- ó di-nitrogenado con 5 ó 6 eslabones, eventualmente asociados a uno o dos ciclos aromáticos, el átomo o uno al menos de los átomos de nitrógeno del heterociclo estando enlazados por sus tres valencias a los átomos de carbono vecinales en el heterociclo, o estando enlazado por dos valencias a los citados átomos de carbono y por la tercera a un agrupamiento $-R_7$; los diversos símbolos R_7 idénticos o diferentes, representan radicales alquilo que tengan de 1 a 6 átomos de carbono.

6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la cadena  comprende una pluralidad de motivos de fórmulas:




25. en las que el símbolo Q_2 representa el resto de un diácido de fórmula $\text{HOOC}-Q_2-\text{COOH}$, T_3 representa el resto de un diol de fórmula $\text{HO}-T_3-\text{OH}$ y T_4 el resto de una diamina de fórmula $\text{H}_2\text{N}-T_4-\text{NH}_2$, uno al menos de los radicales representados por los símbolos Q_2 y T_3 ó T_4 contiene un átomo de nitrógeno terciario.

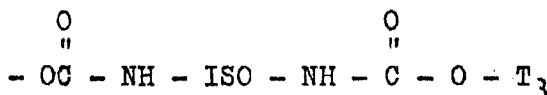
30. 



404458

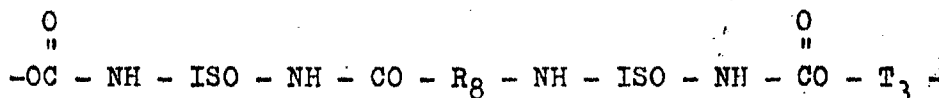
7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque la cadena  comprende series de motivos de fórmula (VIII) enlazados a otras series de los mismos motivos por agrupamientos:

5.



y eventualmente agrupamientos

10.

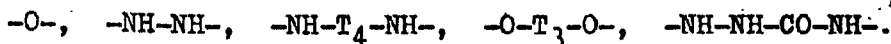


en los que el símbolo ISO representa el resto de un diisocianato de fórmula:



15.

y el símbolo R₈ representa el enlace de valencia o un agrupamiento elegido entre los agrupamientos de fórmula:



20.

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la viscosidad específica de cada uno de los polímeros de fórmula I₁ y I₂ es superior a 0,01, medida efectuada a 25° sobre soluciones de polímeros en dimetilformamida, a la concentración de 2 g/l.

25.

9^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque cada uno de los polímeros de fórmula I₁ y I₂ contiene al menos 1 agrupamiento hidrófilo por cada 12 átomos de carbono.

30.

10^a.- Procedimiento para la obtención de polímeros



404458

- 55 -



16 DIC. 1974
reticulados iónicamente, tal y como queda sustancialmente
descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 57. hojas, escritas a máquina
por una sola cara.

16 DIC. 1974

5.

Madrid

RHONE-POULENC S.A.

J. GOMEZ AGEBO Y BROSSET
Firmado: L. Gascón Fernández