

S. 1599

404628



| |
|-------------------------|
| Int. Cl.: <u>C 08 F</u> |
| |
| |

P A T E N T E
D E

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

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEMBRANAS PERMOS E-
LECTIVAS A LOS CATIONES", a favor de las firmas italianas
MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en MILAN (Italia) y
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, residente en ROMA (Italia)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a copolímeros de sulfonatos de alqueno, a membranas permselectivas a los cationes basadas en estos últimos, y a un procedimiento para la preparación de membranas permselectivas para estos copolímeros.

5.

Es conocido que, cuando se opera en soluciones acuosas concentradas o en sulfóxidos de dimetilo, pueden polimerizarse a sulfonatos de alqueno en presencia de iniciadores radicálicos.

10. Bajo condiciones análogas, pueden prepararse así-

404628



mismo copolímeros de sulfonatos de alquenoilo con algunos monómeros de vinilo, tal como estireno, acrilonitrilo, acrilamida, ésteres acrílicos, acetato de vinilo y similares.

5. La mayoría de estos copolímeros son solubles en agua y así su campo de aplicación es más bien limitado.

10. Se han realizado muchas tentativas con objeto de hacer insoluble al agua algunos de estos materiales poliméricos y más particularmente aquellos basados en sulfonatos de alquenoilo y acrilamida, empleando agentes reticulantes del tipo conocido, tal como por ejemplo formaldehído, condensados de melamina/formaldehído, aldehídos de triacina, ureas cíclicas, poliepóxidos y similares.

15. De acuerdo con las técnicas convencionales, la reticulación por medio de estas substancias se efectuó sobre los copolímeros ya preparados de sulfonatos de alquenoilo. En esta forma, entre las cadenas poliméricas se forman puentes de reticulación que en general son poco estables a los reactivos químicos. Estas técnicas, que requieren la presencia de un agente reticulante externo, son afectadas por algunas dificultades en la transformación de los materiales poliméricos en artículos conformados, tal como películas, membranas y otros objetos moldeados.

20. Precisamente debido a las desventajas antes mencionadas, todos los polímeros y copolímeros conocidos de sulfonatos de alquenoilo pueden emplearse con mucha dificultad en la preparación de membranas permselectivas a los cationes.

25. Así un objeto de esta invención es proporcionar copolímeros de sulfonatos de alquenoilo, exentos de las desventajas antes mencionadas.

30. Otro objeto de esta invención es proporcionar membranas permselectivas a los cationes, que comprenden materiales



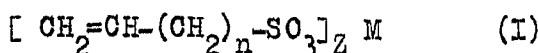
poliméricos conteniendo sulfonatos de alqueno combinados químicamente, exentos de las desventajas antes mencionadas.

Aún otro objeto de esta invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de estas membranas, exen-

5. to de las desventajas antes mencionadas.

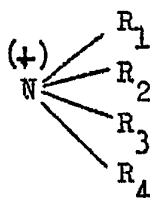
Estos y aún otros objetos se obtienen con materia- les poliméricos que contienen sulfonatos de alqueno combina- dos químicamente, que constan, de acuerdo con esta invención, de copolímeros lineales de:

10. A) por lo menos un sulfonato de alqueno de la fórmula ge- neral (I)



en la que n puede ser 0 ó 1;

15. M es un metal mono, bi o trivalente ombien un grupo de amonio de la fórmula general



20.

en la que

R₁, R₂, R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, son hi- drógeno o grupos de (ciclo)alquilo, arilo o heterocíclici- cos; y

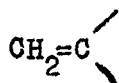
25.

Z es la valencia de M;

B) cloruro de vinilideno y/o alfa-cloroacrilonitrilo; y

C) preferentemente, pero no necesariamente, otros monómeros copolimerizables con los anteriores, que contienen el grupo

30.



404628



Ejemplos de M son: litio, potasio, calcio, magnesio, cinc, mercurio, manganeso, aluminio, hierro y de preferencia sodio.

5. Ejemplos de monómeros C), que pueden estar presentes en los copolímeros de acuerdo con la presente invención, son: ácidos, ésteres, amidas y nitrilos acrílicos y/o metacrílicos; acetato de vinilo y acetatos halo-vinílicos; cetonas de vinilo y vinilideno; estireno, alfa-metilestireno y dienos, tal como isopreno, 2,3 dimetilbutadieno o 2,3 diclorobutadieno.
- 10.

- Los copolímeros de acuerdo con esta invención son acuosolubles, en general cuando contienen más de 10% de moles de sulfonatos de alqueniilo. Además en general son solubles en solventes polares, tal como sulfóxido dimetílico, dimetilformamida, fosforamida hexametílica, clorhidrina etilénica, y similares. Los copolímeros de esta invención son insolubles en hidrocarburos alifáticos y generalmente en hidrocarburos aromáticos.
- 15.

- La presencia de grupos sulfónicos hace a estos copolímeros fácilmente teñibles por medio de colorantes básicos.
- 20.

Los copolímeros lineales objeto de esta invención pueden prepararse a través de la copolimerización de los monómeros en presencia de iniciadores radicálicos y siguiendo los métodos de polimerización bien conocidos.

25. Preferentemente, la copolimerización de los sulfonatos de alqueniilo con cloruro de vinilideno (o alfa-cloroacrilonitrilo) y, si están presentes, los otros monómeros, se realiza a 30-100°C en solución, empleando, dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, piridina y similares en calidad de disolventes, en presencia de iniciadores radicálicos de polimerización.
- 30.



Las relaciones molares preferidas de sulfonatos de alquenoilo/cloruro de vinilideno (o alfa-cloroacrilonitrilo) están comprendidas entre 0,2 y 1,5.

5. Los contenidos molares de productos de sulfonato de alquenoilo en los copolímeros de esta invención puede variar dentro de una amplia gama, por ejemplo entre 10 y 90%. Sin embargo, esta presencia depende de la utilización particular prevista para el copolímero.

10. Estos copolímeros se caracterizan por viscosidades inherentes (en disolventes adecuados a 30°C, concentración 0,25 g/100 cc de disolvente) comprendidos de preferencia entre 0,05 y 4 dl/g.

15. Siguiendo las técnicas comunes de moldeo y extrusión pueden obtenerse de estos copolímeros o de sus soluciones películas, fibras y artículos moldeados de cualquier clase, medida y forma.

20. Se ha encontrado sorprendentemente que estos copolímeros lineales sufren, bajo calentamiento a temperaturas superiores a 120°C, una reticulación y así se transforman en materiales poliméricos reticulados, altamente insolubles y escasamente hinchables.

25. Así se pueden preparar artículos conformados a partir de los copolímeros lineales siguiendo las técnicas comunes adoptadas para los materiales poliméricos termoplásticos. Estos artículos, por simple calentamiento a temperaturas por encima de 120°C, se transforman en objetos moldeados no deformables y aún más solubles, lo mismo que sucede en el caso de resinas termoendurecibles.

30. Los copolímeros de esta invención hallan una aplicación útil en todos aquellos campos, para los cuales debe utilizarse materiales poliméricos que contienen grupos fuertemen-

404628

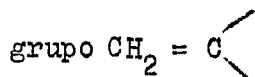


te ácidos o altamente polares, tal como resinas intercambiadoras de iones y agentes de acabados para fibras textiles, artificiales, naturales y sintéticas.

5. Una aplicación particularmente ventajosa de estos copolímeros está constituida por su uso como membranas poliméricas permselectivas a los cationes.

10. Así las membranas permselectivas a los cationes comprenden, de acuerdo con la presente invención, copolímeros autoreticulados bajo calentamiento, que contienen en una forma combinada químicamente,

- A) por lo menos un sulfonato de alqueno de la fórmula general (I) antes descrita;
- B) cloruro de vinilideno y/o alfa-cloroacrilonitrilo; y
- C) preferentemente, pero no necesariamente, otros monómeros copolimerizables con los anteriores que contienen el
- 15.



20. Los copolímeros de los sulfonatos de alqueno arriba indicados pueden utilizarse solos o, de preferencia, pero no necesariamente, en mezcla con otros materiales poliméricos, que contienen enlaces dobles y/o átomos de halógeno.

25. Un grupo de sulfonatos de alqueno utilizable para la preparación de las membranas de acuerdo con esta invención, comprende sulfonatos alquénicos de amonio, litio, sodio, potasio, calcio, magnesio, cinc, mercurio, manganeso, aluminio o hierro.

Un grupo preferido de tales compuestos está constituido por el sulfonato vinílico de sodio y el sulfonato alílico de sodio.

30. Un grupo de monómeros, del tipo C), utilizable para la preparación de las membranas de acuerdo con esta invención,

404628



comprende: ácidos, ésteres, amidas y nitrilos acrílicos y/o metacrílicos; ésteres vinílicos, tal como acetato de vinilo y propionato de vinilo y sus halo-derivados; cetonas de vinilo y de vinilideno, estireno, alfa-metilestireno y diolefinas, tal como isopreno y 2-3 dimetilbutadieno y sus derivados halogenados

Un grupo preferido de tales monómeros incluyen el acrilonitrilo, el dicloroacetato de vinilo, el acrilato de beta-hidroxietilo, la metilvinilcetona, la metilisopropenilcetona y el estireno.

10. Las membranas de acuerdo con esta invención, muestran sorprendentemente un complejo de buenas características; un poder moderado de absorción de agua, excelentes propiedades mecánicas, una elevada capacidad de intercambio, una baja resistencia eléctrica y una permselectividad elevada. Además, las membranas citadas son insolubles en agua y se caracterizan, con respecto al intercambio iónico, por un grado elevado de homogeneidad, distribuyéndose homogéneamente en la membrana los grupos iónicamente activos (SO_3M), ya que son una parte integral de un grupo sustituyente enlazado directamente a las cadenas poliméricas que constituyen la membrana.

20. La membrana de acuerdo con esta invención comprende copolímeros homogéneos, autorreticulados bajo calentamiento, de sulfonatos de alqueno, de cloruro de vinilideno y/o alfa-cloro-acrilonitrilo y, posiblemente, de otros monómeros que contienen el grupo $\text{CH}_2 = \text{C} <$ cuya composición cuantitativa puede variar dentro de amplias zonas, en dependencia de las características químicas, físicas, eléctricas y mecánicas que deban obtenerse.

30. La capacidad de intercambio de la membrana depende de los contenidos de sulfonato de alqueno, además, es posible regular el grado de reticulación, y así, algunas caracte-

404628



5. rísticas mecánicas, físicas y químicas de las membranas, al ajustar apropiadamente los contenidos de cloruro de vinilideno y/o de alfa-cloro-acrilonitrilo, y posiblemente de los monómeros que contienen los grupos $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ o al variar la temperatura y/o la duración del tratamiento térmico (reticulación),

10. Un grupo de copolímeros particularmente apropiado para las membranas de acuerdo con esta invención consta de materiales poliméricos que contienen en una forma combinada químicamente de 5 a 95, pero de preferencia de 10 a 60 moles por ciento de cloruro de vinilideno, de 5 a 80, pero de preferencia de 10 a 70 moles por ciento de sulfonato de alquenoilo y de 0 a 90, pero de preferencia de 0 a 60 moles por ciento de uno o más de otros monómeros conteniendo los grupos
15. $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$

Tales materiales poliméricos se caracterizan por viscosidades inherentes (en disolventes apropiados a 30°C, concentración 0,25 g/100 cc de disolvente) comprendidas de preferencia entre 0,05 y 4,0 dl/g.

20. Las membranas, permselectivas a los cationes, se preparan a partir de los copolímeros lineales de sulfonatos de alquenoilo del tipo arriba indicado, con un procedimiento sencillo y económico que, de acuerdo con la presente invención, prevé, en el orden, las etapas siguientes:

25. a) la preparación de una solución en un disolvente orgánico de los copolímeros lineales y homogéneos de sulfonatos de alquenoilo, solos o posiblemente en mezcla con otros materiales poliméricos que contienen enlaces dobles y/o átomos de halógeno;
30. b) la formación de la membrana por colada de la solución en una placa metálica o de vidrio y la evaporación del



404628

disolvente al calentar a una temperatura generalmente por debajo de 120°C;

5. c) la reticulación de la membrana por calentamiento de la misma a una temperatura superior a 120°C. En efecto, debido a este tratamiento, la membrana sufre un fenómeno de reticulación que interesa a los copolímeros del sulfonato de alquienilo (homo-reticulación) y al propio tiempo, si está presente, al otro material polimérico que contiene los dobles enlaces y/o los átomos de halógeno (co-reticulación).
10. El método de preparación de las membranas de esta invención es muy sencillo y de ejecución industrial fácil y económica, ya que no requiere ninguna necesidad de operar bajo condiciones no-evaporativas y además la reticulación de los materiales poliméricos, que constituye la membrana, se realiza en tiempo breve. Finalmente, en este caso no se hacen necesarios post-tratamientos químicos caros para introducir en la matriz polimérica los grupos activos al intercambio iónico.
15. Los disolventes orgánicos a emplear para preparar la solución del copolímero en la etapa a) del procedimiento de esta invención, pueden seleccionarse dentro de un amplio grupo de compuestos suficientemente volátiles.
20. Se obtienen resultados particularmente convenientes cuando se utilizan compuestos orgánicos polares, tal como amidas sencillas o substituidas, sulfonas, sulfóxidos y alcoholes.
25. La cantidad de copolímero presente en la solución varía en general de 5% a 60% y de preferencia de 10% a 25% en peso con respecto a la solución.
30. Al operar en presencia de otro material polimérico que contiene enlaces dobles y/o átomos de halógeno, se pue-



404628

- de preparar la solución al utilizar un disolvente común a ambos materiales poliméricos. Alternativamente, la solución de los dos materiales poliméricos en disolventes diferentes puede mezclarse después, teniendo además cuidado de evitar la precipitación de los materiales poliméricos en el momento de la mezcla de las soluciones.
- 5.

- Este material polimérico que contiene enlaces dobles y/o átomos de halógeno puede seleccionarse de una amplia gama de polímeros y/o copolímeros sintéticos o naturales. Se obtienen resultados satisfactorios con materiales poliméricos de la clase que comprende las gomas insaturadas sintéticas y naturales (gomas estirénicas, gomas nitrílicas, gomas acrílicas, polibutadienos, poliisoprenos, gomas insaturadas basadas en etileno, propileno y dienos); polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno, y productos de la halogenación parcial o total de gomas sintéticas y naturales y de polímeros y copolímeros olefínicos (polibutadienos halogenados, polietileno clorado, copolímeros de etileno-propileno clorados).
- 10.
- 15.

- Un grupo de materiales poliméricos preferido comprende el cloruro de polivinilo y los copolímeros de butadieno con acrilonitrilo. Tales materiales poliméricos se utilizan en mezcla con los copolímeros de sulfonato de alqueno en una relación en peso comprendida entre 0,1 y 10.
- 20.

- La temperatura durante la preparación de la solución, debe ser inferior a la temperatura a la que se inicia el autorreticulado de los copolímeros de sulfonato de alqueno.
- 25.

- En general, se prefiere operar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, y en cualquier forma siempre inferiores a 120°C.
- 30.



404628

La transformación de la solución en una membrana se realiza en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con esta invención, al extender primero la solución sobre una placa de vidrio o metal o una placa de cualquier otro material apropiado con una superficie plana y lisa, y luego al evaporar la solución bajo condiciones controladas.

5.

Para este propósito, la temperatura operacional, incluso si es inferior a aquella a la que se inicia el autorreticulado de los copolímeros de sulfonato de alqueno, debe ser suficientemente elevada para permitir la eliminación del disolvente en un tiempo relativamente breve. Por estas razones se prefiere operar a temperaturas comprendidas entre 30°C y 100°C, pero en todo caso siempre inferior a 120°C.

10.

El tiempo de evaporación del disolvente depende de la concentración de la solución, del grosor de la membrana que se desea preparar y de la temperatura a la que se opera. En general, este tiempo varía de 1 a 60 minutos.

15.

Esta etapa del procedimiento se realiza usualmente al situar una placa de vidrio u otro material apropiado, sobre el cual se ha extendido la solución del copolímero, en un horno o estufa, a una temperatura y por un tiempo de permanencia como se indicó anteriormente.

20.

La reticulación de la membrana se realiza en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con esta invención al calentar la membrana a temperaturas superiores a 120°C, pero de preferencia comprendidas entre 150 y 200°C, con tiempos de permanencia entre 10 minutos y 20 horas.

25.

Usualmente, la placa de vidrio u otro material apropiado sobre el cual, se forma, a continuación de la evaporación del disolvente, una membrana, se sitúa en un horno o estufa a una temperatura y por un tiempo de permanencia como se

30.



404628

indicó anteriormente.

5. Después del tratamiento de reticulación, las membranas se conservan en general en agua o se equilibran en soluciones acuosas de NaCl. Sin embargo, estas membranas pueden también almacenarse en el estado seco sin por ello sufrir deformaciones o fracturas permanentes, al propio tiempo que mantienen inalteradas sus propiedades iniciales eléctricas y mecánicas.

10. Siguiendo el procedimiento de esta invención, es posible preparar ventajosamente membranas, que tienen por lo menos dos dimensiones superiores a 1 cm, permselectivas a los cationes, en donde están presentes grupos $(-SO_3M)$ en cadenas poliméricas dispuestas de acuerdo con la estructura tridimensional reticulada.

15. Estas membranas no son en ningún modo dañadas o hechas frágiles por los tratamientos de reticulación mencionados.

20. Las membranas de acuerdo con esta invención pueden prepararse en grosores que varían dentro de amplias gamas, en general superiores a 20 micras y pueden utilizarse convenientemente en celdas para electrodiálisis a varias cámaras, y en medidas más reducidas, en columnas normalizadas para el intercambio iónico.

25. Estas membranas son sólidas y homogéneas, y en particular muestran el grado justo de absorción del agua (generalmente alrededor del 30%).

Las propiedades mecánicas de estas membranas son excelentes y además pueden mejorarse al emplear materiales de refuerzo o al utilizar soportes apropiados.

30. Para este propósito pueden utilizarse fibras naturales, artificiales o sintéticas derivadas de polímeros orgáni-

404628



cos e inorgánicos, o tejidos preparados a partir de estas fibras, respecto a los que las membranas de esta invención presentan propiedades excelentes de adherencia y de compatibilidad.

5. Se obtienen resultados particularmente ventajosos con tejidos realizados de fibra de vidrio, fibras de poliéster, de poliamida, poliolefinicas o de polimeros de vinilo y similares.

10. Las membranas según esta invención se caracterizan por una resistencia eléctrica baja y por una capacidad de intercambio elevada que puede variarse dentro de una amplia gama, al regular la concentración de sulfonato de alquienilo.

15. La capacidad de intercambio iónico de las membranas de esta invención es en general superior a 0,3 miliequivalentes por gramo de producto seco.

20. Las membranas según esta invención, en la forma de potasio (K^+), tienen una conductividad eléctrica en general superior a 1×10^{-4} ohmio⁻¹ cm⁻¹; estas membranas muestran una permosselectividad elevada a los cationes, como se evidencia por el elevado potencial medido cuando las membranas se sitúan en celdas normalizadas del tipo;

- electrodo de calomelano,
- puente salino de KCl saturado,
- solución de KCl 0,2 molal,
- 25. - membrana de acuerdo con esta invención en la forma K^+ ,
- solución de KCl 0,1 molal
- puente salino de KCl saturado
- electrodo de calomelano.

30. En realidad, a 25°C es posible medir un potencial de concentración muy cercano al valor ideal termodinámico de 16,08 mV. En otras palabras, las membranas de acuerdo con es-

404628



ta invención, se caracterizan por números de transporte muy próximos a la unidad.

Las membranas según esta invención pueden utilizarse en todos aquellos procedimientos en los que se verifica un intercambio iónico, como por ejemplo en la desmineralización de agua, en la recuperación y concentración de materiales radioactivos o metales ligeros, en la purificación de proteínas y de soluciones azucaradas así como también en los procedimientos de desmineralización en general. Más particularmente, las membranas de esta invención pueden utilizarse provechosamente para la desmineralización de agua de mar y aguas salobres. Los ejemplos siguientes se dan para ilustrar mejor sin por ello limitar en ninguna forma, la idea inventiva de la presente invención.

15. Ejemplo 1

En un matraz de tres cuellos y de 500 cc de capacidad, provisto de un agitador mecánico se introdujeron bajo una corriente de nitrógeno y a temperatura ambiente, 170 cc de sulfóxido dimetílico y 78 g de sulfonato vinílico de sodio. La mezcla se agitó hasta obtener una solución clara; luego también se adicionaron 13,3 cc de acrilonitrilo, 16 cc de cloruro de vinilideno y finalmente una solución de 1 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 10 cc de sulfóxido dimetílico. El frasco se selló y luego se introdujo en un baño termostático a 50°C. Después de 24 horas, la solución viscosa se vertió en aproximadamente 1000 cc de ácido acético, y el producto sólido así obtenido se purificó por disolución en dimetilformamida y precipitación de nuevo en una mezcla de acetona/heptano en relación 1:1.

Así se obtuvo un producto pulverulento que tras secar bajo presión reducida, ascendió a 33 g.

Los análisis elementales proporcionaron los resultados siguientes:

404628



S = 10,88% en peso; N = 8,58% en peso; Cl = 17,05% en peso, correspondiente a la siguiente composición molar:

- sulfonato vinílico de sodio 28,5 moles %
- acrilonitrilo 51,4 moles %
- 5. cloruro de vinilideno 20,1 moles %

La viscosidad inherente, determinada a 30°C en dimetilformamida (0,25 g/100 cc de disolvente), fue: $\eta_{in} = 0,58$ dl/g .

- 10. Este terpolímero fue soluble en dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, agua y metanol e insoluble en ácido acético, cetonas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y éteres.

- 15. Al evaporar una solución de este copolímero en dimetilformamida a 110°C-120°C, se obtuvo una película, que bajo un calentamiento ulterior a 130°C-140°C por 5 horas se hizo insoluble y escasamente hinchable en dimetilformamida. Una muestra de película reticulada se sometió a teñido bajo las condiciones dadas a continuación:

- 20. - relación terpolímero/baño de teñido 1:100
- concentración de colorante 0,5% en peso
- temperatura 90-95°C
- tiempo 1 hora

El baño de teñido se alcalinizó por adición de NaOH, en cantidades de 1% en peso del terpolímero.

- 25. Se utilizaron los colorantes siguientes:

Red Basacryl GL Basic Blue 54
 Blu Basacryl GL
 Basic Red 29

- 30. Después de este tratamiento la película resultó coloreada con un matiz sólido que no se alteró incluso después

404628



1372

de lavados prolongados con agua y jabón y disolventes.

Ejemplo 2

En un matraz de tres cuellos de 100 cc de capacidad, provisto de un agitador mecánico y un embudo de goteo se introdujeron bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, 25 cc de sulfóxido dimetílico y 13 cc de sulfonato vinílico de sodio; las mezclas se agitaron hasta obtener una solución clara y luego se adicionaron también 6.7 cc de cloruro de vinilideno, 7,3 cc de metilvinilcetona y 0,25 g de $(NH_4)_2S_2O_8$, disueltos en 5 cc de sulfóxido dimetílico.

El matraz se selló y se introdujo en un baño termotático a 50°C.

Después de 15 minutos, se adicionaron durante 1 hora 4,5 cc de metilvinilcetona.

La mezcla se agitó luego durante 45 minutos y la solución viscosa así obtenida se vertió en 200 cc de agua conteniendo 5 g de NaOH.

El producto sólido obtenido se lavó rápidamente con alcohol n-butílico, luego con n-heptano, se secó bajo presión reducida y ascendió a 11 g.

El análisis elemental proporcionó los resultados siguientes: S = 6,7% en peso; Cl = 21% en peso que corresponde a la composición

| | | |
|-----|-------------------------------|--------------|
| 25. | - sulfonato vinílico de sodio | 21,1 moles % |
| | - cloruro de vinilideno | 20,8 moles % |
| | - metilvinilcetona | 48,1 moles % |

La viscosidad inherente determinada a 30°C en dimetilformamida fue: $\eta_{in} = 0,52$ dl/g. El copolímero fue soluble en dimetilformamida, sulfóxido dimetílico y agua, e insoluble en hidrocarburos alifáticos y aromáticos y éteres.

30.



404628

Al evaporar a 80-90°C una solución de copolímero en dimetilformamida, se obtuvo una película que tras un calentamiento ulterior a 140°C-150°C por 5 horas, resultó insoluble y difícilmente hinchable en dimetilformamida.

- 5. Esta película estaba dotada de propiedades muy similares a las de las películas del ejemplo precedente.

Ejemplo 3

- 10. Se repitió el ejemplo 2 partiendo de 20 cc de sulfóxido de dimetílico, 7,8 g de sulfonato vinílico de sodio, 2 g de cloruro de vinilideno y 3,3 g de acetato diclorovinílico ($\text{CHCl}_2-\text{COOCH}=\text{CH}_2$). Después de la adición de 0,2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ disueltos en 5 cc de sulfóxido dimetílico, se polimerizó la mezcla a 50°C durante 6 horas.

- 15. Luego la solución viscosa se vertió en unos 100 cc de ácido acético obteniendo así un producto blanco pulverulento, que, tras secado bajo una presión reducida, ascendió a 7,5 g y presentó una viscosidad inherente $\eta_{in} = 0,12 \text{ dl/g}$.

El análisis elemental proporcionó los resultados siguientes:

- 20. S = 17,1% en peso; Cl = 18,62% en peso que corresponde a esta composición molar

| | |
|-------------------------------|--------------|
| - sulfonato vinílico de sodio | 62,2 moles % |
| - cloruro de vinilideno | 22,8 moles % |
| - acetato diclorovinílico | 15,0 moles % |

- 25. Este copolímero fue soluble en sulfóxido dimetílico, dimetilformamida y agua, e insoluble en metanol, tolueno y ácido acético.

- 30. Tras evaporar a 110°C una solución de copolímero en dimetilformamida, se obtuvo una película que, bajo calentamiento ulterior a 140°C durante 5 horas, resultó insoluble y difícilmente hinchable en dimetilformamida.



404628

Las propiedades de estas películas fueron completamente similares a las de las películas de los ejemplos precedentes.

Ejemplo 4

5. Se repitió el ejemplo 3 partiendo de 33 g de beta-hidroxietilacrilato en lugar de acetato diclorovinílico.

Después de 20 minutos de polimerización a 50°C, el copolímero así obtenido se recuperó como en el ejemplo precedente. El producto, secado bajo una presión reducida, ascendió a 7 g y presentó una viscosidad inherente (determinada a 30°C en agua; 0,25 g/100 ml): $\frac{\eta}{in} = 0,43 \text{ dl/g}$

El análisis elemental proporcionó los datos siguientes:

15. S = 12,1% en peso; Cl = 13,48% en peso; que correspondo a la composición molar.

- sulfonato vinílico de sodio = 44,5 moles %
- cloruro de vinilideno = 22,4 moles %
- beta-hidroxi-etilacrilato = 33,1 moles %

20. El copolímero fue soluble en agua y sulfóxido dimetílico, insoluble en dimetilformamida, alcoholes, éteres y ácido acético.

Una película obtenida al evaporar una solución acuosa del copolímero, y después de calentada a 140°C durante 5 horas, resultó insoluble y difícilmente hinchable en agua.

25. Una muestra de la película sometida a un ensayo de teñido como se ha descrito en los ejemplos precedentes, resultó coloreada establemente y fue resistente a los lavados con jabones y disolventes.

Ejemplo 5

30. Se repitió el ejemplo 3 partiendo de 1,04 g de estireno. Después de 70 horas de polimerización a 30°C bajo agi-



404628

tación, la suspensión así obtenida se vertió en unos 100 cc de ácido acético.

- Después de la filtración y secado bajo una presión reducida, se obtuvieron 2 g de un polímero blanco pulverulento con una viscosidad inherente (determinada a 30°C, en dimetilformamida 0,25 g/100 ml) : $\eta_{in} = 0,46 \text{ dl/g}$.
- 5.

El análisis elemental proporcionó los datos siguientes: S = 7,45% en peso; Cl = 16,82% en peso que corresponde a la composición molar:

- | | | |
|-----|-------------------------------|--------------|
| 10. | - sulfonato vinílico de sodio | 21,2 moles % |
| | - cloruro de vinilideno | 21,8 moles % |
| | - estireno | 57,0 moles % |

- El copolímero fue soluble en dimetilformamida e insoluble en agua, ácido acético y metanol.
- 15.

Una película, reticulada como se ha descrito anteriormente, se sometió a ensayos de teñido, y resultó colorada establemente.

Ejemplo 6

20. 13 g de sulfonato vinílico de sodio, 30 cc de sulfóxido dimetílico, 1,85 g de acrilonitrilo, 2,3 g de alfa-cloroacrilonitrilo y finalmente una solución de 0,5 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 cc de sulfóxido dimetílico se introdujeron en un matraz de 100 cc.

25. Después de 20 horas de polimerización a 50°C, la masa así obtenida se vertió en unos 200 cc de ácido acético; el producto sólido así obtenido, tras disolución en dimetilformamida, precipitación de nuevo en benceno y secado bajo una presión reducida ascendió a 4,5 g y presentó una viscosidad inherente (determinada a 30°C en dimetilformamida 0,25 g/100 ml) : $\eta_{in} = 0,32 \text{ dl/g}$.
- 30.

404628



El análisis elemental proporcionó los datos siguientes: S = 6,4% en peso; N = 15,07% en peso; Cl = 15,20% en peso que corresponde a la composición molar:

- 5.
- | | |
|-------------------------------|--------------|
| - sulfonato vinílico de sodio | 15,8 moles % |
| - acrilonitrilo | 50,4 moles % |
| - alfa-cloroacrilonitrilo | 33,8 moles % |

Este copolímero fue soluble en sulfóxido dimetílico, dimetilformamida, agua y metanol e insoluble en hidrocarburos aromáticos, ácido acético y éteres.

10. Tras evaporación a 120°C de una solución del copolímero en dimetilformamida y calentamiento ulterior a 140°C durante 5 horas, se obtuvo una película insoluble y difícilmente hinchable en dimetilformamida.

Ejemplo 7

15. En un matraz de 200 cc de capacidad se introdujeron 12 g de sulfonato alílico de sodio, 30 cc de sulfóxido dimetílico, 1,5 g de acrilonitrilo, 2,5 g de cloruro de vinilideno y, finalmente, una solución de 0,2 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 cc de sulfóxido dimetílico.

20. Después de 72 horas de polimerización a 50°C, la solución así obtenida se vertió en unos 200 cc de alcohol etílico caliente.

25. El producto sólido así obtenido se lavó repetidamente con alcohol etílico y luego se secó bajo una presión reducida hasta obtener 1,5 g de un copolímero con una viscosidad inherente (determinada 30°C en dimetilformamida 0,25 g/100 ml) : $\eta_{in} = 0,15 \text{ dl/g.}$

30. El análisis elemental proporcionó los datos siguientes: S = 13,8 % en peso; N = 5,47% en peso; Cl = 12,73% en peso, que corresponde a la composición molar:

404628



| | |
|------------------------------|--------------|
| - sulfonato alílico de sodio | 43,0 moles % |
| - acrilonitrilo | 39,3 moles % |
| - cloruro de vinilideno | 17,7 moles % |

5. Este copolímero fue soluble en agua, sulfóxido dimetílico y dimetilformamida; insoluble en hidrocarburos alifáticos y aromáticos y éteres.

La película reticulada tuvo las mismas propiedades de las películas preparadas según los ejemplos precedentes.

10. Ejemplo 8

A) PREPARACION DEL COPOLIMERO

15. En un matraz de tres cuollos de 100 cc de capacidad, provisto de agitador, se introdujeron bajo una atmósfera de nitrógeno, 20 cc de sulfóxido dimetílico, 13 g de sulfonato vinílico de sodio y 2,4 cc de cloruro de vinilideno. Esta mezcla se agitó luego hasta obtener una solución clara, a la que después se adicionaron 0,5 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, disueltos en 5 cc de sulfóxido dimetílico.

20. Seguidamente la totalidad del aparato reaccional se sumergió en un baño termostático mantenido a 50°C. Después de 24 horas se adicionaron a la mezcla 36 cc de una solución conteniendo 8,5 cc de cloruro de vinilideno en 27,5 cc de sulfóxido dimetílico.

25. La solución se vertió en unos 200 cc de ácido acético y el copolímero así obtenido se lavó repetidamente con ácido acético. Tras secar bajo presión reducida, se obtuvieron 3,5 g de copolímero.

El análisis elemental proporcionó los datos siguientes:

30. S = 12,68%; Cl = 35,5%; que corresponde a la siguiente composición molar:



Sulfonato vinílico de sodio = 44,2%; cloruro de vinilideno = 55,8%.

La viscosidad inherente, determinada en dimetilformamida a 30°C, fue: $\eta_{in} = 0,16$ dl/g.

5. El copolímero fue soluble en dimetilformamida, sulfóxido dimetílico, y agua e insoluble en metanol, ácido acético, cetonas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y ésteres.

PREPARACION DE LA MEMBRANA

10. 10 g del copolímero preparado como se ha indicado anteriormente, en mezcla con 10 g de cloruro de polivinilo con una viscosidad inherente en ciclohexanona a 30°C (solución de 0,25 g de polímero en 100 cc de disolvente) igual a 1,5 dl/g se disolvieron en 120 cc de dimetilformamida a 40°C.

15. La solución resultante se extiende luego sobre una placa plana de vidrio por medio de un extendedor de película y seguidamente se pone en una estufa a 100°C.

Después de 30 minutos, la temperatura de la estufa se elevó a 130°C y se mantuvo a este valor por unas 3 horas.

20. La membrana así obtenida estaba altamente reticulada, era insoluble y poco hinchable en cualquier disolvente orgánico o inorgánico.

Esta membrana se sometió luego por 48 horas en una solución acuosa de NaOH 1N.

25. Tras lavado con agua, se obtuvo una membrana que mostró las características registradas en la siguiente tabla I.

404628

TABLE I

| Propiedades | Procedimiento | Valor |
|---------------------------------|---------------|--------------------------|
| Resistencia eléctrica | (1) | 61 ohmio cm ² |
| Número de transporte t_{Na^+} | (2) | 0.96 |
| 5. Capacidad de intercambio | (3) | 1.7 m ² /g |
| Absorción de agua | (4) | 22% en peso |

10. (1) En solución acuosa NaCl 0,5 N a 25° ± 0,1°C, de acuerdo con el procedimiento descrito en "Test Manual for Permos elective Membranes", método 601-1, página 156 O.S.W., Report número 77.
- (2) En solución acuosa de NaCl 0,5/0,25 N, de acuerdo con el procedimiento descrito en "Test Manual for Permos elective Membranes", método 602-1, página 163 O.S.W., Report número 77.
15. (3) Procedimiento descrito en "Test Manual for Permos elective Membranes", método 502-1, página 132 O.S.W., Report número 77.
- (4) Procedimiento descrito en "Test Manual for Permos elective Membranes", método 412-1, página 120 O.S.W., Report número 77.
- 20.

Ejemplo 9

25. 10 g del copolímero, preparado de acuerdo con el ejemplo 8A, en mezcla con 10 g de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo (conteniendo aproximadamente 50% en moles de acrilonitrilo) se disolvieron en 120 cc de dimetilformamida a 40°C.

La solución así obtenida se extendió luego sobre una placa plana de vidrio por medio de un extendedor de película.

404628



la y luego la placa se puso en una estufa a 100°C.

Después de 30 minutos de tiempo de permanencia, la temperatura en la estufa se elevó a 130°C y se mantuvo en este valor por 3 horas.

5. La membrana así obtenida probó que era altamente reticulada, insoluble y poco hinchable en cualquier disolvente orgánico e inorgánico.

Esta membrana se sometió luego por 48 horas en una solución acuosa de NaOH 1N.

10. Tras lavado con agua, se obtuvo una membrana que mostró todas las características registradas en la tabla II.

TABLA II

| Propiedades | Procedimiento | Valor |
|---------------------------------|---------------|----------------------------|
| Resistencia eléctrica | (1)° | 4.54 ohmio cm ² |
| Número de transporte t_{Na^+} | (2)° | 0.98 |
| Capacidad de intercambio | (3)° | 1.7 m ² /g |
| Absorción de agua | (4)° | 24% en peso |

15.

°) ver nota en la tabla I.

Ejemplo 10

20. A) PREPARACION DEL POLIMERO

En un matraz de tres cuellos de 100 cc de capacidad, provisto de un agitador mecánico y embudo de goteo, se introdujeron, bajo atmósfera de nitrógeno y a temperatura ambiente, 25 cc de sulfoxido dimetilico y 13 cc de sulfonato vinílico de sodio. Esta mezcla se agitó luego hasta obtener una solución clara. Después se mezclaron a esta solución 4,4 cc de acrilonitrilo, 4 cc de cloruro de vinilideno y una solución conteniendo 0,25 g de $(NH_4)_2S_2O_8$ en 5 cc de sulfoxido dimetilico. Por último, se introdujeron en el embudo goteador 2,2 cc de acrilonitrilo.

30.



Luego el matraz se cerró y se sumergió en un baño termostático a una temperatura de 50°C.

5. A continuación esta mezcla se agitó por 15 minutos, después de lo cual se adicionó durante 90 minutos el acrilonitrilo contenido en el embudo de goteo.

10. 15 minutos después de esta adición, la solución viscosa se vertió en unos 200 cc de ácido acético y el producto sólido así obtenido se purificó por disolución en dimetilformamida y por reprecipitación subsiguiente por medio de una mezcla de acetona/heptano en una relación 1:1.

En esta forma se obtuvo un producto gomoso que, tras secar bajo presión reducida, ascendió a 6 gramos.

El análisis elemental proporcionó los datos siguientes:

15. S = 6,45%; N = 11,98%; Cl = 20,85%; que corresponden a la composición molar: sulfonato vinílico de sodio = 14,9%; acrilonitrilo = 63,5%; cloruro de vinilideno = 21,6%.

20. La viscosidad inherente, determinada en dimetilformamida a 30°C (concentración: 0,25 g/100 cc), fue: $M_{in} = 2,7$ dl/g.

El polímero fue soluble en dimetilformamida, sulfóxido dimetílico e insoluble en ácido acético, metanol, cetonas, hidrocarburos alifáticos y aromáticos y ésteres.

B) PREPARACION DE LA MEMBRANA

25. 20 g del terpolímero preparado como aquí se ha descrito anteriormente, se disolvieron en 100 cc de dimetilformamida a 40°C.

30. Luego la solución se extendió por medio de un extensor de película sobre una placa plana de vidrio y se puso en una estufa a 110°C.

404628



Después de 30 minutos, se elevó la temperatura de la estufa a 160°C y se la tuvo en este valor por unas 5 horas.

La membrana así obtenida era altamente reticulada, insoluble en cualquier disolvente orgánico e inorgánico.

5. Luego la membrana se sumergió por 48 horas en una solución acuosa de NaOH 1N.

Tras lavado en agua, se obtuvo una membrana que mostró las características registradas en la siguiente tabla III.

TABLA III

10.

| Propiedades | Procedimiento | Valor |
|---------------------------------|---------------|---------------------------|
| Resistencia eléctrica | (1)° | 2.2 ohmio cm ² |
| Numero de transporte t_{Na^+} | (2)° | 0.98 |
| Capacidad de intercambio | (3)° | 2.0 m ² /g |
| 15. Absorción de agua | (4)° | 31,2% en peso |

(°) ver notas en la tabla I

Ejemplo 11

20 g del terpolímero preparado según el ejemplo 8A, se disolvieron en 100 cc de dimetilformamida a 40°C.

20. Una red realizada en tereftalato de polietileno y con un área libre de 52,4% y 73 mallas por cm² se sumergió en una solución

La red, impregnada con la solución, se puso en una estufa por 20 minutos a 110°C.

25. La temperatura del horno se llevó luego a 160°C y se mantuvo en este nivel por unas 8 horas.

La membrana resultante era altamente reticulada e insoluble en cualquier disolvente orgánico o inorgánico.

Luego esta membrana se sumergió por 48 horas en una



solución acuosa de NaOH 1N. Tras lavado en agua, se obtuvo una membrana de las características que se registran en la siguiente tabla IV.

TABLA IV

| Propiedades | Procedimiento | Valor |
|---------------------------------------|---------------|----------------------------|
| Resistencia eléctrica | (1) a | 4,5 ohmio cm ² |
| Número de transporte t _{Na+} | (2) a | 0,99 |
| Capacidad de intercambio | (3) o | 2,0 m ² /g (oo) |
| Absorción de agua | (4) a | 27,4% en peso |

10. (o) ver nota en la tabla I.
 (oo) calculado sobre la resina seca.

= . =

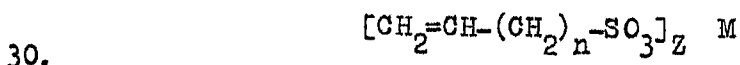
REIVINDICACIONES

15. 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 26727 A/71 del 8-7-71.

20. 1.- Procedimiento para la preparación de membranas permselectivas a los cationes, partiendo de materiales poliméricos que contienen sulfonatos de alquenilo combinados químicamente, caracterizado en que comprende en el orden las etapas siguientes:

25. a) la preparación de una solución en un disolvente orgánico de copolímeros homogéneos lineales que contienen en una forma combinada químicamente:

A) uno o más sulfonatos de alquenilo de la fórmula general

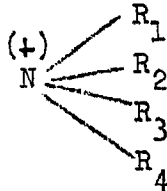




en la que:

M representa un ion metálico mono-, bi, o tri-valente o un grupo

5.



en la que:

10.

R₁, R₂, R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, representan hidrógeno, un grupo de alquilo, cicloalquilo, arilo o heterocíclico;

n es 0 ó 1, y

Z, que representa la valencia del catión, es respectivamente 1, 2, ó 3,

15.

B) cloruro de vinilideno y/o alfa-cloroacrilonitrilo y de preferencia, pero no necesariamente.

C) uno o más de otros monómeros copolimerizables con los anteriores y que contienen el grupo CH₂ = C de preferencia pero no necesariamente en mezcla con materiales poliméricos que contienen enlaces dobles y/o átomos de halógeno.

20.

b) la formación de la membrana por colada de la solución sobre una placa de vidrio o de metal, y la evaporación subsiguiente del disolvente al calentar a una temperatura en general por debajo de 120°C, y

25.

c) la reticulación de la membrana al calentar esta última a una temperatura por encima de 120°C.

30.

2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que los citados copolímeros de sulfonatos de alquenoilo contienen en una forma combinada químicamente, de 5 a 80 y de preferencia de 10 a 70 moles por ciento de A), de 5 a 95 y de preferencia de 10 a 60 moles por ciento de B) y de 0 a 90 y de preferencia de 0 a 60 moles por ciento de C), estan-



404628

do definidos A), B) y C) como aquí se ha indicado anteriormente.

5. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 2, caracterizado en que los citados materiales poliméricos en mezcla con los citados copolímeros de sulfonato de alqueno se seleccionan del grupo que comprende gomas sintéticas y naturales, insaturadas, polímeros y/o copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de vinilideno y productos de halogenación total o parcial de gomas sintéticas y naturales y de polímeros y copolímeros olefínicos.

10. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado en que los citados materiales poliméricos en mezcla con los citados copolímeros de sulfonatos de alqueno se utilizan en relaciones en peso entre 0,1 y 10.

15. 5.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado en que el citado material polimérico es cloruro de polivinilo.

20. 6.- Procedimiento, según la reivindicación 4, caracterizado en que el citado material polimérico es una goma de copolímero de butadieno-acrilonitrilo.

7.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que la citada etapa b) se realiza a temperatura de 30°C a 100°C durante tiempos de 1 a 60 minutos.

25. 8.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado en que la citada etapa c) se realiza a temperaturas de 150°C a 200°C durante tiempos de 10 minutos a 20 horas.

9.- Procedimiento para la preparación de membranas permselectivas a los cationes.

30. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 páginas foliadas y escri-

= 30 =



404628

tas a máquina por una de sus caras.

Madrid, a 7 Julio 1972

p.a. JAIME BERN

p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO

mpc.