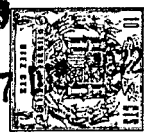


409409



409409

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: SC 3996.

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de membranas de poliviniltriorganosilanos.

=====

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

=====

Int. Cl.²: B085/B01D;
B29D

5. Se sabe (patente francesa 1.567.175) que pueden utilizarse membranas de polímeros de viniltrialquilsilanos en aplicaciones que efectúen un proceso de permeación de gas (fraccionamiento de mezclas gaseosas, enriquecimiento o empobrecimiento de estas



- mezclas en uno o en varios de sus constituyentes). Tales membranas son particularmente interesantes debido a su gran selectividad frente a gases tales como el oxígeno, el gas carbónico, el nitrógeno, el helio. Debido a su selectividad, tales membranas deben considerarse como exentas de poros (ver LEIBOVITS - Modern Plastics - Marzo 1966 página 139).
5. Igualmente se han descrito (solicitud francesa nº 70.07570) membranas de polímeros de viniltriorganosilanos que presentan una estructura asimétrica. A diferencia de las pre-
10. cedentes, estas membranas, igualmente denominadas anisótropas, presentan una capa densa, es decir exenta de microporos, de espesor generalmente inferior a 10 μ , que constituye la parte activa de estas membranas, y una capa porosa, de espesor que puede alcanzar 500 μ , que no posee ninguna propiedad de
15. permeación a los gases pero que juega esencialmente el papel de soporte de la capa activa. Las membranas de este segundo tipo presentan, debido al pequeño espesor de la capa activa, una permeabilidad a los gases extremadamente elevada.
- La característica común de las membranas descritas anteriormente es la de presentar, al menos sobre una parte de
20. su espesor, una capa densa, selectiva frente a los gases.
- Se sabe sin embargo que, en diversos campos tales como: confección de generadores de electricidad, dispositivos de oxigenación de la sangre, desgasificación de soluciones, principalmente acuosas, fraccionamiento por filtración, es deseable o incluso necesario disponer de membranas porosas.
25. Se han encontrado ahora nuevas membranas de polímeros de viniltriorganosilanos cuya característica es la de ser porosas.
30. Mas precisamente, la presente invención tiene por objeto

409409

- 3 -



5. to membranas de polímeros de viniltrioorganosilanos, caracterizadas porque están constituidas por una película de polímero de espesor comprendido entre 50 y 500 μ , que presentan sobre cada una de sus caras poros de diámetro comprendido entre 0,05 y 25 μ , atravesando al menos una parte de los poros visibles en superficie, sin discontinuidad, la totalidad del espesor de la película de polímero.

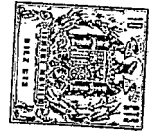
10. La presencia de poros sobre las caras de las membranas según la invención puede detectarse por examen óptico o examen al microscopio electrónico.

15. La existencia de poros continuos que conectan las dos caras de la membrana puede ponerse en evidencia por el hecho de que esta membrana no presenta ninguna selectividad frente a los gases elegidos por ejemplo en el grupo constituido por el oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno, el gas carbónico.

20. Según la explicación generalmente admitida del mecanismo de permeación de gas a través de una película de polímero (ver por ejemplo el artículo de LEIBOVITS citado anteriormente) esta ausencia de selectividad de las membranas según la invención procede de que la capa de polímero es discontinua, es decir que está atravesada en todo su espesor por poros continuos.

25. La expresión "poros continuos" debe entenderse aquí como toda cavidad que desemboca sobre las dos caras de la membrana: puede por tanto tratarse de canales sensiblemente cilíndricos o de una sucesión de cavidades de formas diversas, regulares o irregulares que comunican entre sí.

30. Resulta de lo que precede que el diámetro real de los poros, en un lugar dado del espesor de la membrana, puede ser diferente del diámetro de los poros al nivel de las caras de

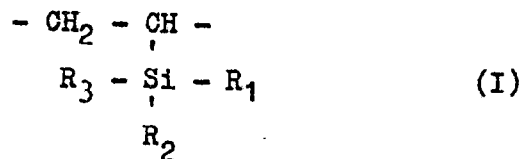


la membrana. De una manera general, se puede establecer que la relación:

$$\frac{\text{diámetro medio de los poros en el interior de la membrana}}{\text{diámetro medio de los poros en la superficie de la membrana}}$$

5. está comprendida entre 0,1 y 10.

Los polímeros de viniltriorganosilanos utilizados en la fabricación de las membranas según la invención pueden definirse como que comprenden una pluralidad de motivos de fórmula:



10. en los que los símbolos R_1 , R_2 y R_3 , idénticos o diferentes, representan un radical alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo o un radical aromático monovalente, mono- ó policíclico, los radicales cicloalquilo y/o arilo

15. pueden sustituirse por uno o varios radicales alquilo que tengan de 1 a 4 átomos de carbono; además uno de los símbolos R_1 , R_2 y R_3 pueden representar un átomo de hidrógeno.

Como ejemplos particulares de monómeros que conducen a los motivos de fórmula I se pueden citar el viniltrimetilsilano, el viniltrietilsilano, el viniltripropilsilano, el vinildimetiletilsilano, el vinildimetilpropilsilano, el vinildietilpropilsilano, el viniltriciclohexilsilano, el vinildimetilciclohexilsilano, el vinildimetilfenilsilano. Debe entenderse que el polímero puede comprender:

20.

25. - bien únicamente motivos de fórmula (I), los diversos motivos pueden ser idénticos (por ejemplo poliviniltrimetilsilano, polivinildimetilpropilsilano) o diferentes (copolímeros

409409

- 5 -



de viniltrimetilsilano y vinildimetilpropilsilano).

5. - bien motivos de fórmula (I) y motivos procedentes de otros monómeros olefínicos tales como el butadieno, el estireno, el acrilonitrilo. En estos copolímeros la proporción de los motivos de fórmula (I) es generalmente de al menos 75 % en peso.

10. La preparación de los polímeros de viniltriorganosilanos está descrita en la literatura. En particular se pueden preparar haciendo uso de catalizadores a base de un compuesto de un metal de transición perteneciente a los sub-grupos IV y VI de la clasificación periódica de los elementos y de un compuesto organometálico de un elemento de los grupos I a III (patente de los Estados Unidos de América nº 3.223.686). Se utilizan sin embargo preferentemente polímeros preparados por medio de catalizadores a base de litio (metal o compuesto organolítico) según la técnica descrita en la patente soviética 162.531 o en el artículo de Nametkina [Doklady Akadem Naouk 166 (5) 1118 (1966)].

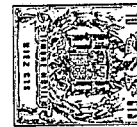
20. La viscosidad intrínseca de los polímeros utilizados en la invención es generalmente superior a 50 cm³/g (medida a 25° en ciclohexano).

Preferentemente, está comprendida entre 70 y 250 cm³/g.

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento para la obtención de las membranas microporosas definidas anteriormente.

25. Este procedimiento consiste en:

- a) preparar una solución que comprenda el polímero de viniltriorganosilano tal como el definido precedentemente, un disolvente y un no disolvente del polímero, disolvente y no disolvente siendo miscibles entre sí, en lo que sigue, el término diluyente será utilizado para designar, bien la mezcla disol-
- 30.



- vente/no disolvente, bien uno de ellos cuando su propiedad particular de disolver o de precipitar el polímero no se tome en consideración,
5. b) colar la solución obtenida en a) sobre un soporte provisorio,
- c) poner la capa de solución de polímero en contacto con un líquido de coagulación del polímero antes de cualquier evaporación de diluyente,
- d) separar la membrana del soporte y secarla.
10. A título de ilustración de disolventes del polímero, se pueden citar: los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como el ciclohexano, el benceno, el tolueno; los hidrocarburos halogenados, tales como el dicloro metano, el dicloroetileno, el tricloroetileno, el tetracloroetileno, el cloroformo, el diclorobenceno, el monoclorobenceno;
15. el tetrahidrofurano; el sulfuro de carbono; el éter etílico. A título de ilustración de los no disolventes del polímero, se pueden citar el agua; los alcoholes tales como el metanol, el etanol, los butanoles primarios, secundarios, terciarios;
20. las cetonas tales como la acetona, la metiletilcetona, la ciclohexanona; la dimetilformamida, el dimetilsulfóxido.
- Debe entenderse que se pueden utilizar varios disolventes y/o no disolventes, en la medida en que estos diversos líquidos sean miscibles entre sí.
25. La solubilidad del polímero en la mezcla disolvente/no disolvente debe ser de al menos 5 % en peso. Esta solubilidad depende de la naturaleza de los disolventes y no disolventes utilizados y de la proporción del no disolvente en la mezcla.
30. De una manera general, con los líquidos citados prece-

409409

- 7 -



- dentemente, y bajo reserva de las características de solubilidad indicadas anteriormente, la cantidad de no disolvente está comprendida entre 5 % y 50 %, referida al peso de la mezcla disolvente/no disolvente; estando comprendida esta cantidad preferentemente entre 10 y 35 %.
5. La concentración de la solución de colada está comprendida generalmente entre 2 y 30 % (expresada en g de polímero por g de solución). Preferentemente está comprendida entre 10 y 20 %.
10. En la preparación de esta solución de colada, es posible disolver el polímero en la mezcla disolvente/no disolvente. Igualmente son posibles variantes, tales como la disolución del polímero en el disolvente y a continuación introducción del no disolvente o disolución del polímero en una parte del disolvente (o de la mezcla disolvente/no disolvente) y a continuación introducción de la cantidad restante de disolvente adicionado del no disolvente (o de la cantidad restante de la mezcla disolvente/no disolvente).
15. La disolución del polímero se efectúa generalmente a temperatura ambiente. Sin embargo es posible apartarse de esta temperatura o comenzar la disolución a baja temperatura (por ejemplo entre 3 y 20°C) y elevar a continuación la temperatura (por ejemplo hasta 50 a 70°C).
20. La membrana puede ser de diversas formas: plana, tubular, espiral por ejemplo según la forma del soporte sobre el cual se cuele la solución de polímero; en cuanto al material que constituye el citado soporte, se trata generalmente de vidrio o de un metal tal como el acero inoxidable, aunque soportes de otros materiales pueden utilizarse igualmente.
25. La colada puede efectuarse directamente sobre el sopor-
- 30.



- te descrito anteriormente; o puede igualmente, si se desean fabricar membranas reforzadas, efectuar la colada sobre la armadura, estando aplicada esta a su vez sobre el soporte. La armadura consiste generalmente en un tejido, malla, tricot o no tejido, en fibras naturales o sintéticas.
5. La colada se efectúa generalmente a temperatura ambiente (20 a 25°C). Es evidentemente posible apartarse de esta temperatura y operar por ejemplo entre 10 y 70°C.
10. La puesta en contacto de la película en formación con el líquido de coagulación debe intervenir antes de que comience la evaporación del diluyente. Un medio cómodo de llegar a este resultado consiste en sumergir la película en el baño de coagulación - o aspersarla con este mismo baño - a medida de su formación. Esta técnica es particularmente aplicable cuando se opera al aire. Se considera que una puesta en contacto de la película con el baño de coagulación que interviene en menos de 5 segundos después de la colada es conforme al procedimiento de la invención, cuando se opera al aire, a una temperatura comprendida entre 20 y 30°C y con diluyentes cuyo punto de ebullición sea de al menos 40°C.
15. Otros medios de impedir la evaporación del diluyente pueden ser utilizados. De este modo se puede mantener igualmente la película en formación bajo atmósfera saturada de diluyente, al menos entre el momento de la colada y el momento de la puesta en contacto con el baño de coagulación.
20. El baño de coagulación puede elegirse entre los no-disolventes del polímero tales como los descritos precedentemente. Este baño puede estar constituido por un solo no-disolvente o una mezcla de tales productos. Preferentemente, el
25. baño de coagulación está constituido por metanol, etanol o una
- 30.

409409-9 -

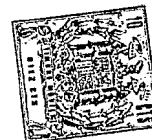


mezcla de uno de estos alcoholes con el agua.

5. El tratamiento de coagulación tiene por objeto gelificar la solución de polímero. Este tratamiento se prosigue hasta la extracción máxima del disolvente presente en la película coagulada. Generalmente, este tratamiento se efectúa a temperatura ambiente pero es posible operar a una temperatura cualquiera comprendida entre el punto de congelación y el punto de ebullición del líquido coagulante elegido.

10. El secado de la membrana se efectúa generalmente por simple residencia al aire y a temperatura ambiente. Sin embargo es posible acelerar la eliminación de los líquidos impregnando la membrana por barrido por medio de una corriente de aire o de un gas inerte tal como el nitrógeno, y/o elevando la temperatura. Generalmente, esta no sobrepasa los 100 °C.
15. La duración del secado depende de la naturaleza de los líquidos utilizados en las fases precedentes.

20. El espesor corriente de las membranas microporosas según la invención se sitúa generalmente entre 60 y 200 μ . Estas membranas presentan propiedades múltiples. En particular, poseen un contenido térmico elevado, que permite por ejemplo hacer sufrir a las membranas destinadas a un uso médico un tratamiento de esterilización a una temperatura que puede alcanzar 120°C sin alterar profundamente las propiedades.
25. Entre las restantes propiedades de estas membranas, se pueden citar su carácter hidrófobo, la posibilidad de sellarlas en caliente (120-130°), una baja resistencia de sustitución, un buen comportamiento en medio básico. Estas diferentes propiedades permiten utilizar estas membranas como separadores en acumuladores, para el desgasificado de soluciones acuosas, por ejemplo según la técnica descrita en la patente
- 30.



de los Estados Unidos de América 3.507.708, para la realización de intercambios gaseosos con la sangre, por ejemplo según la técnica descrita en la patente francesa 1.568.130.

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

EJEMPLO 1

a) Preparación de poliviniltrimetilsilano

10. Se destila viniltrimetilsilano a temperatura ambiente (20-25°C) bajo presión reducida a 10^{-3} mm de mercurio; el destilado se recoge en una ampolla refrigerada por nitrógeno líquido. Se introduce a continuación en esta ampolla una solución de catalizador, se sella la ampolla y se deja que se prosiga la polimerización, en primer lugar a temperatura ambiente y a continuación a 35°C.

15. El catalizador utilizado es el butil-lítico en solución en ciclohexano.

La cantidad de monómero utilizada es de 1400 g.

20. La concentración del monómero en el medio reaccional es de 7 moles/litro. La concentración del catalizador en el medio reaccional es de $0,93 \times 10^{-3}$ moles/litro.

La duración de la polimerización es de 435 horas.

El polímero recogido (1070 g) tiene una viscosidad intrínseca de $210 \text{ cm}^3/\text{g}$ (a 25° en ciclohexano).

25. b) Preparación de una membrana

Se disuelven 115 g del polímero descrito bajo a) a 21°C bajo agitación en una mezcla que comprende:

- 550 g de monoclorobenceno

- 240 g de isobutanol

30. Tras disolución completa (1 h 30) se detiene la agita

409409

- 11 -



ción y se deja reposar la solución durante 1 h para asegurar el desgasificado y a continuación se filtra (viscosidad de la solución: 128 poises a 21°C).

5. La solución así obtenida se cuele a través de una hilera vertical sobre un tambor cuya parte inferior baña en un baño de metanol.

10. La hilera se encuentra a 0,2 mm por encima del tambor. La velocidad lineal periférica de rotación de este último es de 30 cm/mn. La coagulación de la solución de polímero se ceba desde la formación de la película merced a una rampa que permite rociar con metanol la solución desde su salida de la hilera. La rotación del tambor arrastra a continuación la película en el baño de metanol que está a una temperatura de 21°C.

15. La duración total del tratamiento de coagulación es de 14 mn.

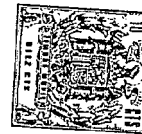
La membrana pasa a continuación sobre cilindros mantenidos a 23°C donde se seca por completo al cabo de 15 mn.

20. Esta membrana tiene un espesor de 100-110 μ . Presenta, sobre cada una de sus caras, poros de diámetro comprendido entre 0,2 y 1 μ .

25. Esta membrana no presenta ninguna selectividad frente al oxígeno, gas carbónico, hidrógeno, nitrógeno, lo que indica que una parte al menos de los poros atraviesan la membrana en todo su espesor.

El caudal de agua medida bajo presión de 0,05 bares es de 130 l/d.m².

30. El caudal de aire de esta membrana, medido bajo una presión de 1 bar (diferencia de presión entre aguas arriba y aguas abajo de la membrana) es de 100 m³/h.m².



La resistencia de sustitución de esta membrana tal como la definida en la patente francesa 1.584.187, se mide en una solución de KOH N, es de $6 \text{ m}\Omega \text{ dm}^2$.

5. Tras una resistencia de una hora en una solución acuosa de KOH N a 100° , la resistencia de sustitución está inalterada y el caudal de agua es de 90 l/d.m^2 .

En un ensayo de resistencia al estallido (medida según la norma PN AFNOR Q 0314), se observa una presión de estallido de 0,7 bares para una flecha de 5 mm.

10. Finalmente la membrana descrita anteriormente presenta la propiedad de ser termosellable a $120-130^\circ$.

EJEMPLO 2

Se opera en las condiciones del ejemplo 1, pero con una solución preparada a partir de:

- 15.
- 100 g de poliviniltrimetilsilano (viscosidad intrínseca $180 \text{ cm}^3/\text{g}$)
 - 550 g de monoclorobenceno
 - 240 g de isobutanol.

La viscosidad de la solución es de 22 poises a 21°C .

20. La membrana obtenida presenta las características siguientes:

- espesor $110-120 \mu$
- selectividad frente a pares de gases elegidos entre $\text{O}_2, \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{H}_2, \text{He}$: nula
- 25. - caudal de agua bajo 0,05 bares: 1730 l/d.m^2
- caudal de aire bajo 1 bar: $300 \text{ m}^3/\text{h.m}^2$.
- resistencia de sustitución: $3 \text{ m}\Omega \text{ dm}^2$
- comportamiento térmico (1 hora en una solución acuosa de KOH N a 100°C)
- 30. . resistencia de sustitución inalterada

409409

- 13 -



. caudal de agua 1200 l/d.m².

EJEMPLO 3

Se prepara una solución (viscosidad 66 poises a 21°C) a partir de:

- 5.
- 125 g del poliviniltrimetilsilano del ejemplo 2
 - 550 g de monoclorobenceno
 - 240 g de isobutanol.

Se fabrica una membrana según la técnica descrita en el ejemplo 1.

10. Esta membrana presenta las propiedades siguientes:

- espesor: 110-120 μ
 - selectividad frente a pares de gases elegidos de entre: O₂, CO₂, N₂, H₂, He: nula.
 - caudal de agua bajo 0,05 bares: 170 l/d.m²
- 15.
- caudal de aire bajo 1 bar: 115 m³/h.m²
 - resistencia de sustitución: 12 m Ω dm²

EJEMPLO 4

Se prepara una solución (viscosidad 7 poises a 21°C) a partir de:

- 20.
- 110 g de poliviniltrimetilsilano (viscosidad intrínseca 150 cm³/g)
 - 550 g de monoclorobenceno
 - 240 g de isobutanol.

25. Se prepara, según la técnica descrita en el ejemplo 1 una membrana que presenta las características siguientes:

- espesor: 80 μ
 - porosidad en superficie: diámetro medio comprendido entre 0,3 y 7 μ
 - selectividad frente a pares de gases elegidos de entre: O₂, CO₂, N₂, H₂, He: nula
- 30.

409409

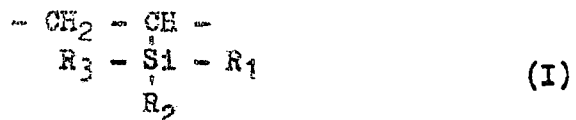


5. - caudal de agua bajo 0,05 bares: 8650 l/d.m²
- caudal de aire bajo 1 bar: 1200 m³/d.m²
- contenido térmico: tras 1 hora en vapor de agua a 120°C bajo presión de 2 bares, el caudal de agua, medido bajo 0,05 bares es de 5000 l/d.m².

- N O T A -

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren el principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 7 de diciembre de 1971, bajo el número 71 43879, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE MEMBRANAS DE POLIVINILTRIORGANOSILANOS; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1º.- Procedimiento para la obtención de membranas de poliviniltriorganosilanos, del tipo que comprenden una película de polímero de espesor comprendido entre 50 y 500 μ , que presenta sobre cada una de sus dos caras poros de diámetro comprendido entre 0,05 y 25 μ , atravesando una parte al menos de estos poros sin discontinuidad la totalidad del espesor de la membrana, caracterizado porque comprende a) formar una solución de un polímero, que comprende una pluralidad de motivos de fórmula:



en la que los símbolos R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes,

409409

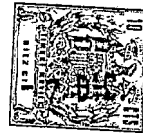
- 15 -



- representan un radical alquilo, lineal o ramificado, que contenga de 1 a 12 átomos de carbono, un radical cicloalquilo con 5 ó 6 átomos de carbono en el ciclo, un radical aromático monovalente, mono- ó policíclico, pudiendo estar sustituidos los radicales cicloalquilo y/o arilo por uno o varios radicales alquilo que tengan de 1 a 4 átomos de carbono, y pudiendo representar uno de los radicales R_1 , R_2 y R_3 además un átomo de hidrógeno; un disolvente y un no disolvente de este polímero, siendo miscibles entre si disolvente y no disolvente;
5. b) colar la solución a) sobre un soporte provisorio; c) poner la capa así formada en contacto con un líquido de coagulación del polímero antes de cualquier evaporación del disolvente y/o del no disolvente; y d) separar la membrana del soporte y secarla.
- 10.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho polímero comprende únicamente motivos de fórmula (I) idénticos o diferentes.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polímero está constituido por al menos 75% de motivos de fórmula (I), procediendo al resto de monómeros olefínicos púramente orgánicos.
- 20.
- 4ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la viscosidad intrínseca del polímero constituyente está comprendida entre 70 y 250 cm^3/g , medida efectuada a 25°C en ciclohexano.
- 25.
- 5ª.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque dicha solución se cuele sobre una trama.
- 6ª.- Procedimiento para la obtención de membranas de poliviniltriorganosilanos, tal y como queda sustancialmente
- 30.

409409

- 16 -



1972

descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

- 7 DIC. 1972

Madrid

RHONE-POULENC S.A.

5.

J. GOMEZ ACEBO Y MOJER
P. P. Firmado: La Gaceta Foral

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Gomez Acebo'.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'JMA'.