

F.C. 4-VI-75

414564



CAS U.1686

Int. Cl.²: C08F

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEMBRANAS PERMOSELECTIVAS A LOS ANIONES", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a copolímeros de compuestos de dialildialquilamonio, a membranas permoselectivas a los aniones a base de estos copolímeros y al procedimiento para preparar dichas membranas.

5. Se conocen homopolímeros y copolímeros lineales de sales de dialildialquilamonio con varios monómeros, entre los que se encuentran el acrilonitrilo y la acrilamida. Estos materiales poliméricos, normalmente solubles en agua, se utilizan como agentes coagulantes, floculantes y bacteriostáticos.
- 10.

Se conocen, asimismo, homopolímeros, reticulados durante la etapa de polimerización y por consiguien-



te insolubles en agua, preparados a partir de sales de trialiletilamonio y tetra-alilamonio. Estos materiales poliméricos se utilizan, por lo general, como resinas de intercambio iónico. Sin embargo, estas resinas pre-

5. presentan un elevado grado de hinchamiento en agua, en medida tal que la relación en volumen entre la resina húmeda y la resina seca es 1,8 para los homopolímeros obtenidos a partir de las sales de trialiletilamonio y 1,2 para aquellos que se obtienen de las sales de tetra-alilamonio, aún siendo altamente reticulados.
- 10.

Los materiales poliméricos preparados a partir del cloruro de dialildialquilamonio antes citado son muy difíciles de transformar en películas o membranas, obteniéndose de cualquier modo artículos frágiles o notablemente hinchables en agua.

- 15.
- En particular, los copolímeros que contienen acrilonitrilo o acrilamida son materiales poliméricos difíciles de transformar en películas y de reticular, que proporcionan membranas muy rígidas, dotadas de reducida estabilidad química tanto en medios alcalinos como ácidos y, por consiguiente, difícilmente utilizables como membranas permoselectivas a los aniones.
- 20.

25. Los materiales poliméricos derivados de las sales de tri-tetra-alilamonio citados anteriormente, que se reticulan durante la etapa de polimerización, no pueden transformarse en películas o membranas.

Por consiguiente, un objeto de este invento consiste en proporcionar copolímeros de compuestos de dialildialquilamonio exentos de los inconvenientes



antes citados.

Otro objeto consiste en proporcionar membranas permoselectivas a los aniones a base de copolímeros de compuestos de dialildialquilamonio, exentas de los inconvenientes antes citados.

5.

Un objeto ulterior de este invento consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de dichas membranas permoselectivas a los aniones, exentas de los inconvenientes antes citados.

10.

Estos y todavía otros objetos se obtienen con copolímeros lineales de elevado peso molecular de compuestos de dialildialquilamonio que, según el presente invento, contienen en forma químicamente combinada:

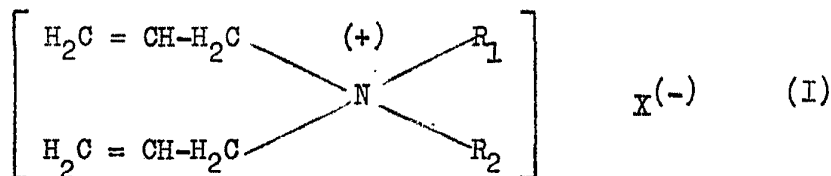
15.

- A) por lo menos un compuesto de dialildialquilamonio;
- B) por lo menos un monómero vinílico conteniendo átomos de hidrógeno móvil, y
- C) por lo menos un monómero vinílico conteniendo átomos de halógeno.

20.

Los compuestos de dialildialquilamonio A), que se utilizan según este invento, se caracterizan por comprende la fórmula general (I)

25.



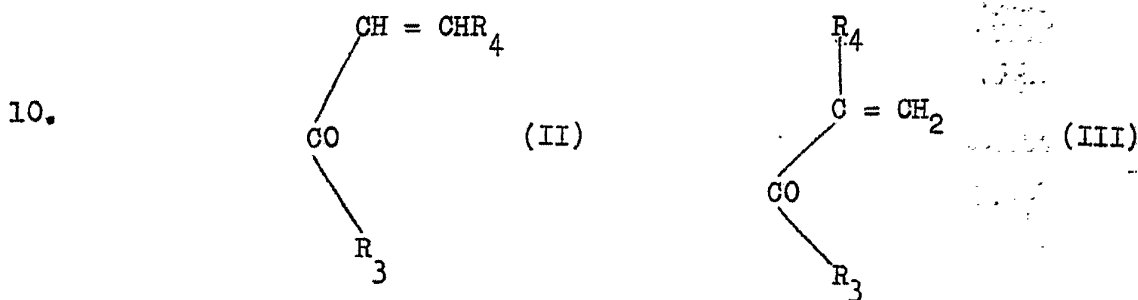
en la que

R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, representan alquilos inferiores, opcionalmente

sustituídos por halógeno, o fenilos, y X es OH, un halógeno o un anión inorgánico u orgánico.

5. Los compuestos preferidos son el cloruro de dialildimetilamonio y el cloruro de dialildietilamonio,

Los monómeros vinílicos B), que se utilizan, según este invento, son alquenilcetonas que tienen las fórmulas generales (II) y (III):



en las que

15. R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno o radicales alquílicos inferiores, opcionalmente sustituidos por halógeno.

Un compuesto preferido es la metilvinilcetona.

20. Los monómeros vinílicos C), que se utilizan según este invento, están constituidos, por lo general, por cloruro de vinilideno y/o alfa-cloroacrilonitrilo.

25. Los copolímeros de los compuestos de dialil-dialquilamonio, objeto del presente invento, pueden prepararse de conformidad con los métodos convencionales de polimerización de los monómeros, en presencia de iniciadores radicálicos.

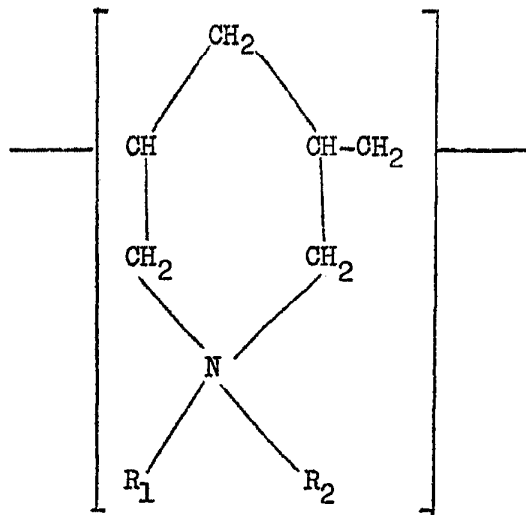
Un método de preparación preferido consiste



5. en polimerizar los monómeros, en ausencia de oxígeno, a unos 50°C, en una solución de dimetilsulfóxido, en presencia de iniciadores radicálicos tales como persulfato amónico, persulfato/bisulfito, alfa-alfa'-azoisobutironitrilo, peróxido de benzoilo y homólogos.

Estos copolímeros lineales se caracterizan por estar presentes en sus cadenas poliméricas anillos hexatómicos, del tipo de la piperidina, que tienen la fórmula general (III):

10.



15.

(III)

20.

destacándose por la ausencia, en el espectro IR, de bandas debidas a las insaturaciones del tipo vinílico, que se derivan de los enlaces dobles libres presentes en la unidad monomérica que se originan en los compuestos de dialildialquilamonio.

25.

Los otros dos monómeros B) y C) siguen el esquema normal de polimerización de los monómeros vinílicos.

La estructura de estos copolímeros por lo general es lineal, como lo demuestra su solubilidad



en algunos disolventes tales como, por ejemplo, formamida, dimetilsulfóxido, gamma-butirolactona, dimetilformamida y similares.

5. La relación molar entre los diversos componentes de los copolímeros objeto de este invento puede variar dentro de amplios límites.

Un grupo preferido de copolímeros está constituido por materiales poliméricos que contienen, en forma químicamente combinada:

10. - de 15 a 55 mol-% de compuesto de dialildialquilammonio,
- de 5 a 80 mol-% de un monómero vinílico del tipo B), y
- de 5 a 50 mol-% de un monómero vinílico del tipo C):

Estos copolímeros se caracterizan por poseer una viscosidad inherente, medida en dimetilformamida a 30°C, comprendida, por lo general, entre 0,1 y 2,5 dl/g.

15. Estos copolímeros son generalmente solubles en dimetilsulfóxido, dimetilformamida, agua y metanol e insolubles en hidrocarburos aromáticos y alifáticos, cetonas y éteres.

20. Los copolímeros de este invento, cuando se someten a calentamiento, de preferencia en presencia de compuestos bifuncionales del tipo cetónico y/o aldehídico, producen materiales poliméricos reticulados, practicamente insolubles y no hinchables en los disolventes antes indicados para los copolímeros lineales.

25. Los copolímeros de conformidad con el presente invento pueden emplearse con utilidad en todos los campos que precisen materiales poliméricos conteniendo grupos amónicos altamente polares, tales como, por ejemplo,



resinas de intercambio iónico, agentes de floculación o agentes para atiesamiento de papel o fibras.

5. Una utilización particularmente ventajosa de los copolímeros de este invento consiste en su empleo como membranas poliméricas reticuladas, permoselectivas a los aniones.

10. Así pues, las membranas permoselectivas a los aniones comprenden, según el presente invento, copolímeros reticulados de compuestos de dialildialquilamonio con monómeros del tipo B) y C) antes referidos, cuya composición cualitativa y cuantitativa depende de las características químicas, físicas, eléctricas y mecánicas que se obtengan.

15. Se ha encontrado que la capacidad de intercambio de las membranas según este invento depende del contenido de compuestos de dialildialquilamonio. Asimismo, es posible regular el grado de reticulación con calor, así como ciertas características mecánicas, físicas y químicas, ajustando en forma apropiada el contenido de los otros dos monómeros vinílicos B) y C).
- 20.

25. Un grupo de copolímeros particularmente apropiado para las membranas según este invento está constituido por materiales poliméricos que contienen del 1,5 al 10%, de preferencia de 2,5 a 5% en peso de nitrógeno y del 10 al 50%, de preferencia del 20 al 30% en peso de cloro en forma químicamente combinada.

Se obtienen resultados particularmente ventajosos a partir de terpolímeros lineales constituidos por:

- cloruro de dialildietilamonio 10-55 mol-%



- metilvinilcetona 5-80 mol-%
- cloruro de vinilideno 5-50 mol-%

- Las membranas permoselectivas a los aniones se preparan, a partir de los terpolímeros antes indicados,
5. por medio de un procedimiento simple y económico que, según este invento, comprende, en el orden expuesto, las etapas operativas siguientes:
- a) la preparación de una solución en un disolvente orgánico del terpolímero lineal;
10. b) la formación de la membrana por colada de la solución sobre una placa plana de vidrio o de metal y subsiguiente evaporación del disolvente a una temperatura inferior a 100°C, pero de preferencia comprendida entre 60 y 80°C, y
15. c) la reticulación de la membrana calentándola a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C (autorreticulación), de preferencia en presencia de pequeñas cantidades de compuestos bifuncionales del tipo cetónico y/o aldehídico (co-reticulación), que
20. pueden mezclarse con el terpolímero ventajosamente en la etapa a) durante la disolución del disolvente orgánico.

- El método para preparar las membranas según este invento es muy simple y puede llevarse a cabo
25. de forma fácil y económica a escala comercial, ya que, en este caso, no existe necesidad de operar bajo condiciones no evaporativas y, además, la reticulación de las membranas se produce en un espacio de tiempo bastante reducido. Los disolventes orgánicos que se utilizan



para preparar la solución del terpolímero en la etapa a) del procedimiento según este invento pueden elegirse entre una amplia gama de sustancias suficientemente volátiles.

5. Se obtienen resultados particularmente provechosos cuando se utiliza dimetilsulfóxido, formamida, dimetilformamida, gamma-butirolactona y similares.

La cantidad de terpolímero presente en la solución varía, normalmente, del 5% al 60% en peso con respecto a la solución.

10.

Se obtienen resultados particularmente satisfactorios con soluciones que contienen del 10% al 20% en peso del terpolímero.

15. Cuando se utilizan compuestos bifuncionales del tipo cetónico y/o aldehídico, en calidad de agentes de reticulación, éstos se emplean con la solución del terpolímero en cantidades comprendidas entre 0,1 y 20, de preferencia entre 0,5 y 3 partes % en peso con respecto al terpolímero.

20. Las cetonas y aldehídos bifuncionales que se utilizan para esta finalidad pueden elegirse de entre una amplia gama de compuestos. Los compuestos particularmente apropiados son: aldehído tereftálico, glioxal, acetilacetona, acetnilacetona y similares.

25. La temperatura de esta etapa del procedimiento debe ser inferior a la temperatura en que se inicia la reticulación del terpolímero. Por lo general se opera a temperaturas próximas a la temperatura ambiente y, en cualquier caso, siempre inferiores a 100°C.



La transformación de la solución del terpolímero en membranas se lleva a cabo en la etapa b) del procedimiento según este invento, en primer lugar extendiendo la solución sobre una placa de vidrio (o una placa de cualquier otro material apropiado) por medio de un
5. extendedor de película apropiado y luego evaporando el disolvente bajo condiciones controladas.

Para esta finalidad, la temperatura, si bien inferior a la que se inicia la reticulación del terpolímero, debe ser suficientemente elevada para permitir
10. la separación del disolvente en un intervalo de tiempo relativamente corto.

Por este motivo, se opera, de preferencia, a temperaturas comprendidas entre 40° y 80°C y, en cualquier caso, siempre inferiores a 100°C.
15.

El tiempo requerido para la evaporación del disolvente depende del espesor de la membrana que ha de prepararse y de la temperatura con la que se opera; por lo general el tiempo de evaporación varía entre
20. 30 minutos y 24 horas.

Esta etapa b) se lleva a cabo, por lo general, colocando la placa de vidrio (o una placa obtenida de cualquier otro material apropiado), sobre la que debe extenderse el terpolímero, en una estufa o en un horno a una temperatura y durante un tiempo tal como se ha
25. indicado anteriormente.

La reticulación de la membrana se lleva a cabo en la etapa c) del procedimiento según este invento calentando la membrana a temperaturas comprendidas

414564

- 11 -



entre 80° y 180°C y durante un período de tiempo comprendido entre 30 minutos y 24 horas.

5. La temperatura y el tiempo de reticulación dependen, asimismo, de la presencia o no del compuesto bifuncional aldehídico y/o cetónico (adicionado durante la etapa a)).

10. Más particularmente, en ausencia de dicho compuesto, la temperatura y el tiempo de reticulación (autorreticulación producida por la presencia de cloruro de vinilideno) están comprendidos, respectivamente, entre 110 y 180°C y entre 8 y 24 horas.

15. Por el contrario, cuando está presente el compuesto bifuncional, la temperatura y el tiempo de reticulación son inferiores y están comprendidos, respectivamente, entre 80°C y 120°C y entre 30 minutos y 8 horas.

20. Según el presente invento, la reticulación del copolímero tiene lugar de forma contemporánea, ya sea a través de la autorreticulación producida por la presencia del compuesto C) como por la acción desarrollada mediante los compuestos bifuncionales cetónicos y/o aldehídicos. De este modo se obtiene una membrana altamente reticulada que, en cualquier caso, conserva sus excelentes propiedades mecánicas y eléctricas.

25. Debe destacarse que la temperatura y el tiempo de reticulación dependen de la cantidad del compuesto bifuncional y, más particularmente, contra mayor sea la cantidad de este último más baja será la temperatura y más corto el tiempo de reticulación.



La reticulación de la membrana se lleva a cabo, por lo general, colocando la placa, en la que se forma la membrana, en una estufa o en un horno a una temperatura y durante un tiempo correspondientes a los antes indicados.

5. Para facilitar la separación de las membranas reticuladas de la placa de vidrio (o de la placa obtenida de un material distinto), se puede sumergir el conjunto en disolventes orgánicos, tales como, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores, operando a temperaturas comprendidas entre -10° y $+70^{\circ}\text{C}$, por lo general a una temperatura próxima a la temperatura ambiente.

Las membranas reticuladas según este invento se conservan en agua o se equilibran en soluciones acuosas de NaCl.

15. Estas membranas pueden conservarse, asimismo, en estado seco sin sufrir ninguna deformación permanente o rotura, manteniendo sus propiedades eléctricas y mecánicas iniciales.

20. Según el procedimiento de este invento es posible preparar, de forma ventajosa, membranas permoselectivas a los aniones, dotadas de por lo menos dos dimensiones superiores a 1 cm, en las que los átomos de nitrógeno están presentes en cadenas poliméricas dispuestas según una estructura reticulada tridimensional.

25. Las membranas según el presente invento pueden prepararse con espesores variables dentro de amplios límites, por lo general superiores a 20 micras y pueden utilizarse ventajosamente en celdas de múltiples cámaras para electrodiálisis y, con dimensiones reducidas, en



columnas corrientes de intercambio iónico.

Estas membranas son sólidas, homogéneas y, en particular, presentan un grado apropiado de absorción de agua (por lo general del 30% aproximadamente).

5. Las propiedades mecánicas de estas membranas son muy buenas y pueden mejorarse, adicionalmente, empleando un material de refuerzo o utilizando un soporte apropiado.

10. Para esta finalidad pueden utilizarse, de conveniencia, fibras artificiales o sintéticas obtenidas de polímeros orgánicos e inorgánicos o tejidos preparados con dichas fibras, con los que las membranas de este invento muestran excelentes propiedades de adhesión o compatibilidad.

15. Se obtienen resultados particularmente ventajosos utilizando tejidos obtenidos de fibras de vidrio, fibras de poliésteres, poliamidas, poliolefinas, polímeros vinílicos y similares.

20. Las membranas según este invento se caracterizan por comprender una baja resistencia eléctrica y una elevada capacidad de intercambio, que puede variar dentro de amplios límites regulando, en forma apropiada, la concentración del compuesto de dialildialquilamonio durante la preparación del polímero.

25. La capacidad de intercambio iónico de las membranas de conformidad con este invento es generalmente superior a 0,3 y, de preferencia, está comprendida entre 1,0 y 3,5 miliequivalentes por gramo de producto seco.

Las membranas según este invento, cuaternizadas



en la forma cloro, poseen una conductividad eléctrica generalmente superior a $1 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Estas membranas muestran una elevada permselectividad a los aniones, según se desprende del elevado potencial desa-

5. rrollado por dichas membranas cuando se disponen en celdas ostandard del tipo:

- Electrodo de calomelano
- Puente salino saturado de KCl
- Solución de KCl 0,2 molal

- 10. - Membrana según este invento en la forma Cl^-
- Solución de KCl 0,1 molal
- Puente salino saturado de KCl
- Electrodo de calomelano.

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

20. Las membranas según el presente invento pueden utilizarse en todos los procedimientos en donde se produce un intercambio iónico, tales como, por ejemplo, en la desmineralización del agua, en la recuperación y concentración de materiales radioactivos o de metales ligeros, en la purificación de proteínas y soluciones azucaradas y en los procedimientos de desmineralización en general.

25. En particular, las membranas según este invento pueden utilizarse, de conveniencia, para desmineralizar las aguas del mar y las aguas salobres.



Los ejemplos que siguen se ofrecen para ilustrar mejor el concepto inventivo del presente invento industrial, sin que ello implique limitación del mismo.

EJEMPLO 1.

5. A) Preparación del terpolímero

En un matraz de 250 cc se introducen, en atmósfera de nitrógeno, 64,5 g de cloruro de dialildietilamonio, 115 cc de dimetilsulfóxido, 24,5 cc de metilvinilcetona y 19,5 cc de cloruro de vinilideno.

10. Todo ello se agita hasta que la solución se vuelve perfectamente homogénea: luego se introducen 0,7 g de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y se agita durante 24 horas a una temperatura de 50°C.

15. A continuación se vierte la masa en acetona hirviente y el polímero sólido, así aislado, se lava repetidamente con acetona caliente y finalmente se purifica mediante disolución en metanol y reprecipitación con éter etílico.

20. El producto obtenido, secado bajo presión reducida, se eleva a 30 g y tiene una viscosidad inherente M_{in} (determinada en dimetilformamida a 30°C) igual a 0,62 dl/g, y su análisis elemental ofrece los datos siguientes: N = 4,8%; Cl = 24,4%.

25. Por consiguiente, la composición molar del terpolímero resulta ser la siguiente: cloruro de dialildietilamonio = 44,2%; cloruro de vinilideno = 22,0%; metilvinilcetona = 33,8%.

Este terpolímero es soluble en dimetilformamida, dimetilsulfóxido y metanol, mientras que resulta

insoluble en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, éter y cetonas.

B) Preparación de la membrana

5. Se disuelven, a 20°C, 10 g de un terpolímero, preparado como se ha descrito anteriormente, en 12 cc de dimetilformamida. Luego, la solución así obtenida se extiende sobre una placa plana de vidrio por medio de un extendedor de película, se dispone de una estufa a 50°C y se deja en ésta durante 15 horas. Para
10. efectuar la reticulación se eleva gradualmente la temperatura de la estufa hasta alcanzar 120°C y se mantiene a este valor durante unas 8 horas. De este modo se obtiene una membrana de 2,3 mm de espesor que resulta insoluble y difícilmente hinchable en cualquier
15. disolvente.

C) Características de la membrana

20. Esta membrana, después de lavada con HCl, agua y por último con una solución 1 N de NaCl, resulta bastante rígida y relativamente frágil y presenta las características que se exponen en la Tabla I.

TABLA I

Propiedades	Procedimiento	Valor
Resistencia eléctrica	(1)	8,3 ohm cm ²
25. Número de transferencia t_{Cl^-}	(2)	0.94
Capacidad de intercambio (resina seca)	(3)	1.9 meq/g
Absorción de agua	(4)	28% en peso



- (1) En una solución acuosa 0,5 N de NaCl a $25 \pm 0,1$ °C, según el procedimiento descrito en "Test Manual for Permoselective Membranes" - Method 601-1, pág. 156 O.S.W. Report N° 77.
5. (2) En una solución acuosa 0,5/0,25 N de NaCl, según el procedimiento descrito en "Test Manual for Permoselective Membranes" - Method 602-1, pág. 163 O.S.W., Report N° 77.
- (3) Procedimiento descrito en "Test Manual for Permoselective Membranes" - Method 502-1, pág. 132 O.S.W., Reporte N° 77.
10. (4) Procedimiento descrito en "Test Manual for Permoselective Membranes" - Method 412-1, pág. 120 O.S.W., Report N° 77.

15. EJEMPLO 2

Se mezcla una solución de terpolímero, preparada según la modalidad descrita en el ejemplo 1 B), con 1 g de aldehído tereftálico.

20. Luego se extiende la solución sobre una placa de vidrio y se dispone en una estufa a 50°C durante 15 horas.

A continuación se eleva gradualmente la temperatura de la estufa hasta alcanzar 100°C y se mantiene a este valor durante unas 4 horas.

25. De este modo se obtiene una membrana que tiene un espesor de 235 micras.

Esta membrana, después de lavada con HCl, agua y, por último, con una solución acuosa 1 N de NaCl, resulta ser homogénea, sólida y bastante flexible y se caracte-



teriza por las propiedades que se exponen en la Tabla II.

TABLA II

Propiedades	Referencias	Valor
5. Resistencia eléctrica	(1)	2,7 ohm cm ²
Número de transferencia	(2)	0.98
Capacidad de intercambio (resina seca)	(3)	1.9 meq/
Absorción de agua	(4)	30%

10. (1), (2), (3) y (4): véanse las notas de la Tabla I

EJEMPLO 3.

Se disuelven, a 20°C, 10 g de un terpolímero, preparado según el ejemplo 4), en 12 cc de dimetilformamida y a la solución así obtenida se le adiciona 0,5 g de aldehído tereftálico.

15.

La solución, preparada de este modo, se extiende sobre una placa de vidrio y se dispone en una estufa a 50°C durante 15 horas y luego a 120°C durante 8 horas. La membrana obtenida, que tiene un espesor de 0,3 mm., se lava con HCl, agua y una solución 1 N de NaCl; resulta bastante rígida y relativamente frágil y se caracteriza por las propiedades que se exponen en la Tabla III

20.

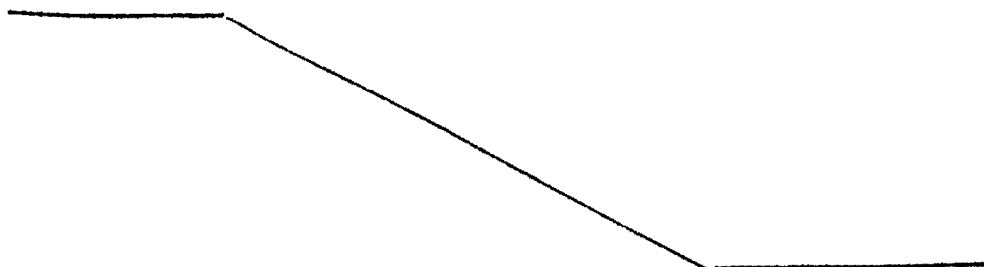




TABLA III

Propiedades	Referencia	Valor
Resistencia eléctrica	(1)	8.5 ohm cm ²
Número de transferencia	(2)	0.98
Capacidad de intercambio (resina seca)	(3)	2.0 meq/g
Absorción de agua	(4)	29%

5.

(1), (2), (3) y (4) : véanse las notas de la Tabla I.

10.

EJEMPLO 4

A) Preparación del terpolímero

Se introducen en un matraz de 50 cc. 6,6 g de cloruro de dialildietilamonio, 12 cc de dimetilsulfóxido, 2,5 cc de cloruro de vinilideno, 2 cc de metilvinilcetona y 0,15 g de (NH₄)₂S₂O₈.

15.

Al cabo de 25 horas de polimerización a 50°C, operando según el método descrito en el Ejemplo 1 A), se aislan 6,5 g de un terpolímero sólido cuyo análisis elemental ofrece los datos siguientes: nitrógeno = 3,25% en peso; cloro = 29,2% en peso, correspondientes a la composición porcentual molar siguiente:

20.

- cloruro de dialildietilamonio 25,3 mol-%
- metilvinilcetona 42,4 " "
- cloruro de vinilideno 32,3 " "

25.

Este terpolímero presenta una viscosidad inherente (medida en dimetilformamida a 30°C) $\eta_{in} = 0,3$ dl/g y es soluble en dimetilformamida, dimetilsulfó-



xido y metanol, mientras que resulta insoluble en hidrocarburos alifáticos y aromáticos, en éteres y cetonas.

B) Preparación de la membrana

5. Se disuelven 10 g de un terpolímero, preparado como se ha descrito anteriormente, en 15 cc de dimetilformamida, a lo que se le adiciona 1 g de aldehído tereftálico.

10. Se extiende la solución sobre una placa de vidrio y se dispone en una estufa a 50°C durante 15 horas y luego a 100°C durante 4 horas.

15. La membrana así obtenida, que tiene un espesor de 0,3 mm, después de lavada con HCl, agua y una solución acuosa 1 N de NaCl, resulta homogénea, sólida, bastante flexible y se caracteriza por las propiedades que se exponen en la Tabla IV.

TABLA IV

	Propiedades	Referencias	Valor
20.	Resistencia eléctrica	(1)	13.5 ohm cm ²
	Número de transferencia	(2)	0.87
	Capacidad de intercambio (resina seca)	(3)	1.1 meq/g
	Absorción de agua	(4)	20%

25. (1), (2), (3) y (4) : Véanse las notas de la Tabla I.

EJEMPLO 5

En una solución del terpolímero descrita en el Ejemplo 1 A) y preparada según la modalidad del ejemplo 2,



se sumergen tejidos de polietilentereftalato con una área libre del 50%.

5. Los tejidos, impregnados de este modo con dicha solución, se disponen en una estufa y se dejan en ésta durante 1 hora, aproximadamente a 80°C y durante 4 horas a 100°C:

10. La membrana así obtenida, que tiene un espesor de 220 micras, después de lavada con HCl, agua y, finalmente, con solución acuosa 1 N de NaCl, resulta homogénea, sólida, muy flexible y se caracteriza por las propiedades que se exponen en la Tabla V.

TABLA V

Propiedades	Referencias	Valor
Resistencia eléctrica	(1)	2.8 ohm cm ²
Número de transferencia	(2)	0,97
Capacidad de intercambio (resina seca)	(3)	1,9 meq/g
Absorción de agua	(4)	30%

(1), (2), (3) y (4) : véanse las notas de la Tabla I.

EJEMPLO 6

25. Algunas muestras de membrana, preparadas según el ejemplo 2, se sumergen en NaOH 1 N durante 1 mes a 20°C, con el fin de determinar la estabilidad de la membrana en un medio alcalino.

Las características determinadas sobre dichas muestras cada diez días se exponen en la Tabla VI.



TABLA VI

Propiedades	Referencias	Valor (5) Después de :		
		10 días	20 días	30 días
Espesor		235	235	235
5. Resistencia eléctrica	(1)	2.7	2.5	2.8 ohm _{cm} ²
Número de transferencia	(2)	0.98	0.97	0.90
Capacidad de intercambio (resina seca)	(3)	1.9	2.0	1.9 meq/g
Absorción de agua	(4)	30.0	30.5	29%

10. (1), (2), (3) y (4) : véanse las notas de la Tabla I.
 (5) Valor promedio.

= . =

N O T A

15. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 24171 A/72 del 10.5.72, las siguientes:

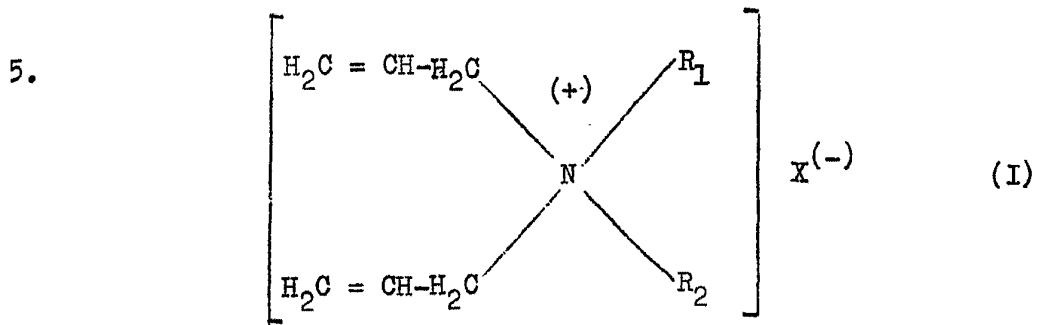
REIVINDICACIONES

20. 1. Procedimiento para preparar membranas permselectivas a los aniones, a base de copolímeros de compuestos de dialildialquilamonio, caracterizado porque comprende, en el orden que se expone, las etapas operativas siguientes:
- a) la preparación de una solución en un disolvente orgánico de un copolímero lineal de un compuesto



de dialildialquilamonio que contienen en forma químicamente combinada:

A) 15 al 55 mol-% de por lo menos un compuesto de dialildialquilamonio que tiene la fórmula general (I)

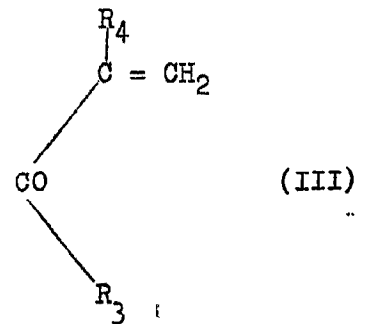
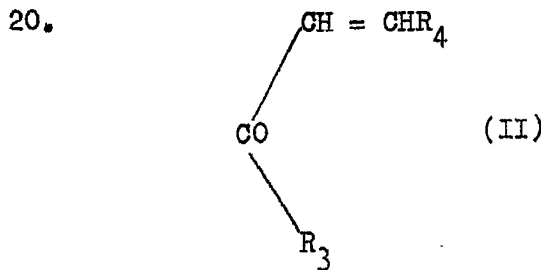


10. en la que

R₁ y R₂, iguales o diferentes entre sí, representan alquilos inferiores, opcionalmente sustituidos por halógeno, o fenilos, y

15. X es OH, un halógeno o un anión inorgánico u orgánico.

B) 5 al 80 mol-% de por lo menos un monómero vinílico conteniendo átomos de hidrógeno móvil y constituido por una alquenilcetona que tiene la fórmula general (II) o (III)



25.

en las que



R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, pueden ser hidrógeno o radicales alquílicos inferiores, opcionalmente sustituidos por halógeno.

5. c) y, 5 a 50 mol-% de por lo menos, un monómero vinílico conteniendo átomos de halógeno y constituido por cloruro de vinilideno y/o alfa-cloroacrilonitrilo; cuyos copolímeros presentan una viscosidad inherente, medida en dimetilformamida a 30°C, comprendida entre 0,1 y 2,5 dl/g;
10. b) la formación de membranas por colada de la solución sobre una placa de vidrio plana o sobre una placa obtenida de cualquier otro material apropiado y por la subsiguiente evaporación del disolvente a una temperatura inferior a 100°C y, de preferencia, comprendida entre 40 y 80°C, y
15. c) la reticulación de la membrana calentándola a una temperatura comprendida entre 80 y 180°C.

20. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de copolímero en la etapa a) está comprendida entre 5 y 60%, de preferencia entre 10 y 25% en peso de la solución.

25. 3. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse copolímeros de compuestos de dialildialquilamonio que contienen de 1,5 a 10% en peso de nitrógeno y de 10 a 50% en peso de cloro químicamente combinado.



- 4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por utilizarse copolímeros que contienen, en una forma químicamente combinada:
- de 15 a 55 mol-% de cloruro de dialildialquilamonio;
 - de 5 a 80 mol-% de metilvinilcetona, y
 - de 5 a 50 mol-% de cloruro de vinilideno.
- 5.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque dicha solución copolimérica se mezcla con 0,1 a 20 partes % en peso con respecto a dichos copolímeros, de un compuesto bifuncional del tipo cetónico y/o aldehídico apto para actuar como un agente de reticulación.
- 10.
- 6.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque dicha etapa b) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 40° y 80°C, durante un periodo de tiempo que oscila entre 30 minutos y 24 horas.
- 15.
- 7.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa c) se lleva a cabo calentando la membrana a una temperatura comprendida entre 110 y 180°C, durante un periodo de tiempo que oscila entre 8 y 24 horas.
- 20.
- 8.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque dicha etapa c) se lleva a cabo calentando la membrana a una temperatura comprendida entre 80 y 120°C, durante un periodo de tiempo comprendido entre 30 minutos y 8 horas, operando en presencia de compuestos bifuncionales cetónicos y/o
- 25.



aldehídicos, en cantidades que varían entre 0,1 a 20 partes % en peso con respecto a la membrana.

5. 9. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque dichos compuestos bifuncionales cetónicos y/o aldehídicos se incorporan a la membrana durante la preparación de la solución copolimérica en la etapa a) de dicho procedimiento.

10. Procedimiento para preparar membranas permoselectivas a los aniones.

10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 9 de Mayo de 1973

p.a. JAIME ISERN
p.p.

Firmado: JOSE F. NIETO