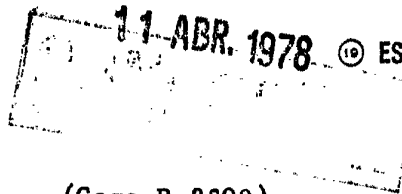


MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA



|    |                       |        |    |    |
|----|-----------------------|--------|----|----|
| 11 | NUMERO                | 452508 | 10 | AI |
| 21 | FECHA DE PRESENTACION |        |    |    |
| 22 |                       |        |    |    |

(Case R-2309)

**PATENTE DE INVENCION**

|                 |                 |         |
|-----------------|-----------------|---------|
| 30 PRIORIDADES: |                 |         |
| 31 NUMERO       | 32 FECHA        | 33 PAIS |
| 75/32 226       | 15 Octubre 1975 | Francia |
| 76/18 864       | 11 Junio 1976   | Francia |

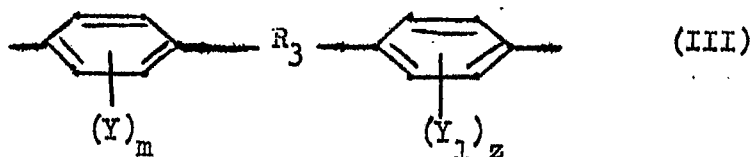
|                        |                                |                                      |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|                        | C08G                           |                                      |

|  |
|--|
| 64 TITULO DE LA INVENCION  |
| "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLIMEROS CON PROPIEDADES INTERCAMBIADORAS DE IONES" |

|   |
|---|
| 71 SOLICITANTE (S)  |
| RHONE-POULENC INDUSTRIES  |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE                                       |
| 22, Avenue Montaigne 75 PARIS 8ème (Francia)                    |
| 72 INVENTOR (ES)  |
| Jean-Pierre QUENTIN   |
| 73 TITULAR (ES)   |
| RHONE-POULENC INDUSTRIES  |
| 74 REPRESENTANTE  |
| D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial |



la fórmula:

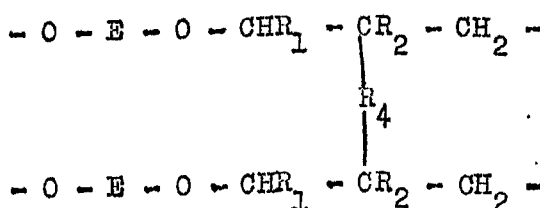


5. en la cual Y e  $Y_1$  son radicales alcofílicos o alcofílicos que poseen de 1 a 4 átomos de carbono o de halógeno;  $R_3$  es un radical alcoolénico o alcoolidénico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, como los radicales metilénico, etilénico, propano-1,3 diilo y propano-2,2 diilo, pudiendo  $R_3$  representar también un radical divalente no hidrocarbonado como  $-CO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ; m y z pueden ser iguales a 0, 1, 2 ó 3, con preferencia 0, 1 ó 2.
- 10.

- No es característica de la invención la naturaleza del catión  $M^{n+}$ , por otra parte, se puede cambiar el catión  $M^{n+}$  mediante los métodos habituales de intercambio de iones, especialmente durante la utilización de los polímeros propios de esta invención, sin que cambie fundamentalmente la naturaleza y las propiedades de los polímeros mencionados. En las formas más corrientes de dichos polímeros,  $M^{n+}$  representa  $H^+$  o un catión elegido entre los cationes derivados de metales alcalinos o alcalinotérreos, particularmente  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Ba^{++}$  y  $NH_4^+$  juntamente con otros cationes amonio.
- 15.
- 20.

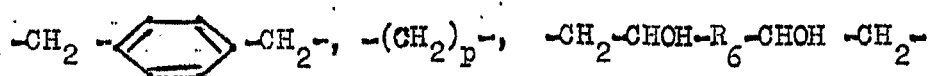
x es a lo máximo igual a 10, estando comprendido preferiblemente entre 2 y 5.

25. La presente invención se refiere igualmente a los copolímeros reticulados formados por los tipos antes indicados y otros tipos cuya fórmula es la (IV):

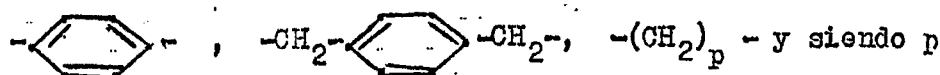


en la que  $R_4$  representa un radical como el

5.  $- O -$ , ó  $- O - R_5 - O -$ , siendo  $R_5$  un radical orgánico de valencia igual al menos a 2; entre los radicales  $R_5$  se pueden citar



10.  $-CH_2 - CHOH - R_6 - CH_2 -$ , siendo  $R_6$  un enlace de valencia o bien un radical hidrocarbonado alifático o aromático como:



menor que 10 en general.

- Más adelante se señalarán otros significados para  $R_6$ . Los tipos (IV) se unen a los otros tipos constituyendo los polímeros de la invención, de modo que  $R_4$  constituye sencillamente un puente reticulante entre las diversas cadenas macromoleculares y de manera que los grupos metilénicos terminales de los tipos (IV) se unen a un átomo de oxígeno de otro tipo (I), (II) ó (IV).
- 15.
- 20.

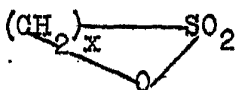
- Esta invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de los copolímeros definidos antes. Según este procedimiento, los copolímeros de la invención se preparan mediante la reacción de sultonas o de sales de ácidos halogenoalcoilsulfónicos con polímeros constituidos por fórmulas del tipo (II) que se señalan en lo sucesivo por medio de la expresión "resina fenoxídi-
- 25.

ca"; se indican los copolímeros de la invención, obtenidos de esta manera, mediante la expresión "resinas fenoxídicas alcoilsulfonadas" o, a veces, con la expresión "resinas sulfoalcoólicas".

5. Las resinas fenoxídicas utilizables son productos bien conocidos. En general se obtienen por condensación (preferentemente en solución) en un medio alcalino a partir de un difenol (HO-E-OH) con epiclorhidrina o más generalmente con una epihalohidrina substituída eventualmente por los grupos  $R_1$  y  $R_2$ . Las resinas fenoxídicas son de naturaleza química parecida a las resinas llamadas epoxídicas, pero sintetizadas partiendo de unas cantidades de difenol y epihalohidrina próximas a las estequiométricas, teniendo un peso molecular mayor y no ejerciendo apenas influencia los extremos de las cadenas. En la práctica, su peso molecular es de tal manera que su viscosidad reducida (medida a 25°C en dimetilformamida a una concentración de 2 g/l), está comprendida preferentemente entre 15 y 120  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
10. 15.

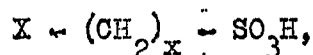
20. Las sultonas y las sales de ácidos halogenoalcoilsulfónicos y sus derivados se denominarán de ahora en adelante agente alcoilsulfonante.

Las sultonas que se pueden emplear tienen la fórmula:

25.  , siendo x en el presente caso de las sultonas, preferentemente mayor o igual a 3.

Se puede mencionar la propano-sultona, butano-sultona y pentano-sultona, como sultonas de este tipo.

Los ácidos halogenoalcoilsulfónicos cuyas sales se utilizan en la invención, tienen la fórmula:



siendo X un átomo de halógeno, preferiblemente cloro o bromo. Como ácidos halogenoalcoilsulfónicos, se pueden citar en particular los ácidos clorometilsulfónico, bromometilsulfónico, cloro-2-etilsulfónico, bromo-2 etilsulfónico, cloro-3-propilsulfónico y bromo-3 propilsulfónico.

5. Las sales de los ácidos halogenoalcoilsulfónicos son, más concretamente, las sales alcalinas o alcalino-térrreas, preferentemente sales sódicas o potásicas.

10. Se efectúa ventajosamente la reacción de la sultona o la sal del ácido halogenoalcoilsulfónico, en un disolvente de la resina fenoxídica y en presencia de una base fuerte.

15. Se utiliza provechosamente como disolvente de la resina fenoxídica, un disolvente polar aprótico, por ejemplo, dimetilsulfóxido, hexametileno-fosforilamida, dimetilacetamida y la dimetilformamida.

20. Se emplean con ventaja como base fuerte los derivados metálicos (preferiblemente alcalinos) de compuestos con el hidrógeno móvil, por ejemplo, los alcoholatos, hidróxidos, hidruros y los compuestos llamados dimetilsulfínlicos. Los derivados del sodio son los preferidos entre los derivados metálicos. Se utiliza con provecho como alcoholato el etilato o el terciobutilato. Se puede usar como hidróxido la sosa. El dimetilsulfínlicosódico procede de la reacción entre un hidruro de sodio y dimetilsulfó-

25.

xido (formación de  $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-CH}_2\text{-Na}^+$ ). Por consiguiente, la base fuerte puede dar lugar a interacciones o también reacciones con el disolvente.

5. Se utiliza la base fuerte en una cantidad determinada para que la relación molar base/agente alcoilsulfonante, esté comprendida entre 0,5 y 2, preferentemente 0,9 y 1,1, siendo las condiciones óptimas las estequiométricas.

10. Se utiliza el agente alcoilsulfonante en una cantidad determinada para que la relación en número de moles de agente alcoilsulfonante/fórmulas del tipo (II), presentes en el copolímero reactivo inicial, se encuentre entre 0,05 y 5, con preferencia entre 0,2 y 2.

15. La concentración de polímero en el medio reaccional varía generalmente entre el 0,5 y el 20% en peso y preferentemente entre 1,5 y el 5%.

20. La temperatura de la reacción debe ser la conveniente para que el medio reaccional sea líquido. En general es inferior a los 100°C y comprendida preferentemente entre 30 y 70°C.

25. Las fórmulas de tipo (IV) (cuya proporción numérica respecto a los tipos (I) y (II) puede ser nula, pero que en general se halla comprendida entre el 0,1 y 20% cuando hay reticulación) se obtienen por reticulación térmica ( $R_4 = - O -$ ) o bien mediante la acción de un agente reticulante difuncional capaz de reaccionar con los grupos OH del polímero base; puede tratarse de un agente reticulante dihalogenado, un diepóxido o bien compuestos mixtos (epiclorhidrina); entonces las reacciones que



en la cual  $q$  es un número entero, pero puede asimismo ser fraccionario cuando la fórmula (V) represente una fórmula intermedia.

5. Cuando las resinas fenoxídicas alcoilsulfonadas están reticuladas por medio de diepóxidos, poseen fórmulas del tipo (IV) en las que  $R_4$  representa un grupo

$\text{--CH}_2\text{--CHOH--R}_6\text{--CHOH--CH}_2\text{--}$ , correspondiendo  $R_6$  a los significados explicados anteriormente.

10. La reacción de reticulación de las resinas fenoxídicas alcoilsulfónicas mediante la ayuda de diepóxidos, se puede efectuar sencillamente por medio de un tratamiento térmico de una mezcla diepóxido/resina fenoxídica alcoilsulfónica, pero es posible catalizar la reacción, por ejemplo, con agentes alcalinos como los hidróxidos alcalinos.
- 15.

- Según un procedimiento cómodo y preferido para realizar membranas de resina fenoxídica alcoilsulfónica y que esté reticulada con ayuda de un diepóxido, se prepara una solución que contenga resina fenoxídica alcoilsulfonada y un diepóxido. Se vierte la solución se coagula eventualmente y/o se evapora de manera que constituye una película, después se sumerge en la solución del catalizador de reacción de los grupos epoxídicos con grupos hidroxílicos, y seguidamente se separa de esta solución y
20. se trata térmicamente (en general entre 50 y 150°C). Se suele emplear el diepóxido en una cantidad adecuada para que la relación
- 25.

número de grupos epoxídicos

número de grupos hidroxílicos de la resina fenoxídica  
alcoilsulfonada

esté comprendida entre 0,5 y 2.

5. Finalmente, la invención se refiere a las membranas mejoradas, especialmente membranas de permeabilidad disminuida con iones hidroxilo. De conformidad con la invención, se obtienen estas membranas sumergiendo en una solución que contiene iones céricos ( $Ce^{++++}$ ) membranas como las que se han preparado antes (preferentemente las membranas de resinas fenoxídicas alcoilsulfonadas reticuladas por medio de diepóxidos).
- 10.

Las membranas tratadas de esta manera tienen trama. Pueden ser especialmente densas o compuestas.

15. La concentración de iones céricos en la solución de tratamiento está comprendida en general entre 0,1 y 50 mili-iones-gramo/l, preferiblemente entre 2 y 20 mili-ionesgramo/l.

20. Se introducen los iones céricos en la solución más comodamente en forma de sales, como sulfato o nitrato (preferentemente).

25. Las soluciones céricas empleadas tienen un pH adecuado para que los iones céricos permanezcan en estado disuelto sin combinarse para formar precipitado. Generalmente son ácidas y se obtiene fácilmente este carácter ácido mediante ácidos minerales fuertes, como los que proceden de las sales céricas que se emplean (ácidos nítrico y sulfúrico). La concentración de dichas soluciones céricas generalmente está comprendida entre 5 y 300 milimoles/l de ácido.

La temperatura puede estar entre 0 y 80°C, y mejor entre 20 y 50°C.

5. Después de la inmersión en la solución cérica, se seca la membrana al aire y se somete eventualmente a un tratamiento térmico a fin de completar la acción de los iones céricos. Este tratamiento térmico puede efectuarse en el aire, por ejemplo, entre los 25 y 150°C, preferiblemente entre 80 y 120°C, durante un período de 15 min. a 5 horas, mejor entre 1 y 2 horas. También se puede realizar utilizando una solución acuosa cérica caliente (las temperaturas inferiores o iguales a 100°C son las más fáciles de emplear).
- 10.

15. Los diversos polímeros de la invención, por consiguiente, pueden formar una membrana o constituir el componente activo de las membranas:

20. puede tratarse de simples membranas con propiedades intercambiadoras de iones que se pueden preparar de diversas maneras: por ejemplo, mediante prensado en caliente, calandreado, vertido de la solución y evaporación.

25. puede tratarse de membranas compuestas en las cuales el polímero de la invención se deposita en forma de capa fina, (generalmente 0,1 a 10 micras) sobre un soporte poroso (que puede ser una membrana ultrafiltrante).

25. puede tratarse de membranas con trama, constituyendo ésta del 20 al 80% en peso del conjunto trama+ componente activo. Una trama es un soporte de refuerzo, un tejido por ejemplo, un producto sin tejer, un papel, una rejilla o enrejado. Se pueden preparar estas membranas con

trama mediante un vertido de la solución sobre la trama y evaporación del disolvente.

5. puede tratarse de membranas asimétricas o anisótropas, que poseen a) una capa densa o bien que tenga poros de poco diámetro, desempeñando dicha capa el papel de membrana semipermeable, y b) una capa porosa o conteniendo poros de diámetro mayor que los de la capa anterior, estando constituida esta capa por el mismo polímero que la capa a) y desempeñando el papel de soporte de refuerzo.
10. Estas membranas puede prepararse por medio de un vertido de la solución de los polímeros de la invención sobre un soporte y posterior coagulación de una de las caras de la película líquida mediante un producto no disolvente del polímero. Asimismo pueden tener trama las membranas intercambiadoras de iones, así como las membranas compuestas y las membranas asimétricas.
- 15.

Las membranas de la invención se utilizan especialmente en electrodiálisis, ósmosis inversa, ultrafiltración y como diafragma separador de células electrolíticas, por ejemplo, en la electrólisis del cloruro sódico.

20.

Los polímeros y las membranas de la invención son convenientes particularmente en las aplicaciones que emplean medios básicos, a causa de la gran resistencia de los mencionados polímeros y membranas a dichos medios.

25. Seguidamente se dan diversos ejemplos no limitativos a fin de ilustrar la invención y demostrar como se lleva a la práctica. Las cualidades de las membranas intercambiadoras de iones se valoran por medio de las pruebas siguientes y con las mediciones que se indican a

continuación:

5. a) - Resistencia eléctrica de sustitución :  
se denomina resistencia eléctrica de sustitución para una determinada superficie de membrana, la variación de resistencia eléctrica de una vena líquida, cuando se substituye la membrana por una sección de líquido del mismo espesor e igual superficie que la membrana, en posición perpendicular al eje de la vena. En este caso, dicha resistencia de sustitución se mide a 23°C en una solución acuosa de KCl 0,6 M; se expresa en ohm. cm<sup>2</sup>.
- 10.

b) - Permselectividad : se trata de una aptitud de la membrana de dejar pasar solamente a los cationes, excluyendo los aniones.

15. Se deduce esta permselectividad mediante el cálculo a partir de la fuerza electromotriz E, medida a 25°C entre dos soluciones acuosas de KCl respectivamente 0,4 y 0,8 M separadas por la membrana considerada que ha sido previamente saturada con una solución acuosa de KCl 0,6 M.

20. La fórmula que da la permselectividad en porcentaje es :

$$\frac{p}{100} = \frac{\bar{t} - t}{1 - t}$$

25. donde t es el número de transporte del ión K<sup>+</sup> y  $\bar{t}$  el número de transporte de este mismo ión en la membrana.

$\bar{t}$  viene dado por la fórmula :  $\bar{t} = \frac{E + E_0}{2 E_0}$

en la cual  $E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2}$   
siendo R= constante de los gases

T = temperatura absoluta (correspondiente a 25°C)

F = constante de Faraday (96,489 culombios por equivalente gramo)

$a_1$  = actividad del electrolito en el compartimiento más concentrado ( $a_1 = \gamma_1 C_1$  con  $\gamma_1 = 0,620$  y  $C_1 = 0,8$  M).

5.

$a_2$  = actividad del electrolito en el compartimiento menos concentrado ( $a_2 = \gamma_2 C_2$  con  $\gamma_2 = 0,667$  y  $C_2 = 0,4$  M).

c) - Resistencia a la rotura : se mide según

10.

la norma PN AFNOR Q 0314 referente a los ensayos de papeles y cartones. Se somete una membrana fija a un soporte-bastidor que deja una superficie libre de  $10 \text{ cm}^2$ , a la acción de una presión hidráulica por medio de una membrana de caucho. Se mide la presión de rotura, es decir, la presión hidráulica (en bars) en el momento de la rotura.

15.

d) Permeabilidad a los iones  $\text{P}_{\text{OH}^-}$ . Esta

permeabilidad representa la aptitud de la membrana a dejar pasar o detener los iones hidroxilo. Así en el caso de la electrolisis del cloruro sódico en solución acuosa, se buscan membranas que detengan, todo lo que sea posible, a los iones hidroxilo y que tengan, por consiguiente, un valor de  $\text{P}_{\text{OH}^-}$  pequeño.

20.

Más concretamente, esta permeabilidad  $\text{P}_{\text{OH}^-}$  se

mide en una célula con dos compartimientos separados por la membrana que se ensaya. Los compartimientos contienen una solución acuosa de cloruro sódico de 5 moles/l y una solución acuosa de sosa de 5 moles/l respectivamente. Durante el transcurso del tiempo se mide la concentración

25.

de  $\text{OH}^-$  (medida mediante acidimetría) de cada compartimien-  
to.

$$P_{\text{OH}^-} \text{ es igual a } \frac{V(C_T + \Delta T - C_T)}{S \cdot \Delta T \cdot 2,3 \cdot \overline{\Delta C}}$$

5. - V es el volumen de cada compartimiento (en  $\text{cm}^3$ ),  
- S es la superficie útil en  $\text{cm}^2$  de membrana  
- C es la concentración en  $\text{OH}^-$  del compartimien-  
to que contiene inicialmente cloruro sódico,  
-  $C_T$  es la concentración C en el tiempo T,  
10. -  $C_T + \Delta T$  es la concentración C en el tiempo  $T + \Delta T$ ,  
-  $\Delta T$  es un intervalo de tiempo (en minutos),  
-  $\overline{\Delta C}$  es la media logarítmica del gradiente de la concentración entre el tiempo T y el tiempo  $T + \Delta T$ ; está determinada por la fórmula:

$$15. \quad \overline{\Delta C} = \frac{\Delta C_T - \Delta C_{T + \Delta T}}{\log \Delta C_T - \log \Delta C_{T + \Delta T}}$$

en la cual:

- $\Delta C_T$  representa la diferencia de concen-  
tración en iones  $\text{OH}^-$  durante el tiempo T entre los dos  
compartimientos,  
20. -  $\Delta C_{T + \Delta T}$  representa la misma diferencia  
en el tiempo  $T + \Delta T$ ,  
- los logaritmos son logaritmos decimales.  
La temperatura a la cual se realizan las medi-  
das es de  $23^\circ\text{C}$ . Atendiendo a la variación de C, el valor  
25.  $P_{\text{OH}^-}$  no depende practicamente del tiempo T ó  $T + \Delta T$  en  
los que se han efectuado las medidas.

Ejemplo 1 : Preparación del polímero

Se utiliza como resina fenoxidica inicial el siguiente polímero:

- tipo recurrente



5.

- viscosidad reducida igual a 52 cm<sup>3</sup>/g

(medición efectuada en dimetilformamida

-DMF- a una concentración de 2 g/l)

Se disuelven 10 g de esta resina en 400 cm<sup>3</sup> de dimetilsulfóxido -DMSO- anhidro a la temperatura ambiente y bajo una atmósfera de nitrógeno seco.

10.

Se adicionan entonces con agitación:

- 25,7 cm<sup>3</sup> de una solución obtenida incorporando 1,35 moles de hidruro sódico en dimetilsulfóxido, y después,

15.

- una solución obtenida mediante disolución de 4,27 g de propano-sultona en 10 cm<sup>3</sup> de DMSO.

Se lleva el conjunto a 50°C y se mantiene a esta temperatura con agitación durante 16 horas. Se enfría y se concentra a 60°C bajo una presión absoluta de 1 mm Hg hasta reducir el volumen a 4/5 de su valor inicial. Se vierte la solución concentrada en 4 litros de acetona a 15°C, lo cual da lugar a la formación de un precipitado que se filtra, se lava dos veces con 1 l. de acetona cada vez y se seca mediante una corriente de aire durante 1 h. a 25°C. Seguidamente se lava con 4 l. de agua y después dos veces con 1 l. de agua cada vez. Nuevamente se seca a 60°C, bajo una presión reducida de 100 mm Hg (presión absoluta). Se recogen 6,15 g de un polímero que

25.



de 2,2 bars.

5. Esta membrana es utilizada en una operación de ósmosis inversa para tratar una solución acuosa de NaCl de 5 g/l. Esta solución circula por la superficie de la membrana, hacia arriba, siendo su caudal de 45 l/h; a una presión diferencial (diferencia de presiones entre las partes superior e inferior de la membrana) de 100 bars, se recoge un caudal de permeado de 180 l/M .d.m<sup>2</sup>, es decir, 180 litros al día, por unidad de superficie de la membrana
10. y por unidad de espesor de membrana. El coeficiente de rechazo de sal es del 98%

$$\left( = 100 \times \frac{\text{concentración del permeante} - \text{concentrac. del permeado}}{\text{concentración del permeante}} \right)$$

15. Se sumerge otra muestra de la membrana, como la que se ha preparado antes, en una solución acuosa de sosa 10 N a 90°C. Se observa la variación de las propiedades de la membrana en función del tiempo, obteniéndose los resultados siguientes:

|                                   | valor inicial | A los 2 días | A los 8 días | A los 15 días |
|-----------------------------------|---------------|--------------|--------------|---------------|
| 20. permselectividad en =         | 90            | 95           | 95           | 95            |
| resistencia de sustitución en .cm | 1             | 2            | 2            | 2,5           |
| resistencia a la rotura en bars   | 2,2           | 2,1          | 2,2          | 2,2           |

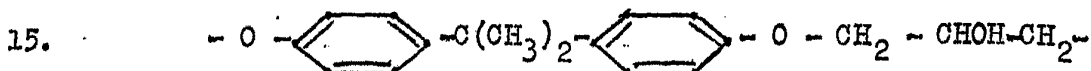
25.

Ejemplo 3

Se prepara una membrana de resina fenoxi-sulfopropílica (6 propilsulfonada) tramada con un tejido de politetrafluoroetileno y reticulada con un diepóxido. El tejido utilizado tiene un espesor de 0,18 mm y tiene la estructura adecuada para que su permeabilidad al aire, bajo una diferencia de presión de 20 mmHg sea de 3 m<sup>3</sup>/hora. m<sup>2</sup>. Se coloca este tejido en una placa de vidrio y se vierte sobre una película líquida que tiene 0,3 mm de espesor, formada por una solución en metoxietanol que contiene:

5. 2- 2% en peso de diepóxido de fórmula (V) en la que  $q=3$

- 20% en peso de resina fenoxi-sulfopropílica que posee 1,65 miliequivalentes/g de grupos sulfónicos. Se trata, más concretamente, de un polímero constituido por la fórmula del tipo :



asociados a fórmulas del tipo:



20. Se seca en corriente de aire caliente a 60°C durante 15 min., después a presión reducida a 50 mm Hg durante 1 hora, siendo la temperatura también de 60°C.

Entonces se sumerge la membrana en el agua (10 min. a 25°C), después en sosa acuosa de 2 moles/l (1 hora a 25°C) cuyo papel es catalizar la reacción de los grupos epoxídicos con los hidroxilos, finalmente se calienta durante 3 horas a 100°C en el aire.

25. Esta membrana presenta una permeabilidad  $P_{\text{OH}^-}$  de  $37 \times 10^{-4}$  cm/min., después de acondicionar 24 horas

en sosa acuosa de 10 moles/l.

5. Se introduce dicha membrana durante 1 hora a 23°C en un baño que contiene 3,6 mili-iones-gramo/l de  $Ce^{+++}$  en forma de sal  $Ce(NO_3)_4 \cdot NH_4NO_3$  y 30 milimoles/l de  $HNO_3$ .

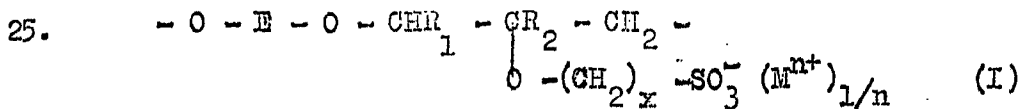
10. Se oscurece la membrana tratada de esta manera, se seca 1 hora en el aire a 110°C y después se sumerge 15 horas en agua a la temperatura ambiente. La permeabilidad  $P_{OH}$  es igual a  $0,45 \cdot 10^{-4}$  cm/min., después de acondicionar 24 horas en sosa acuosa de 10 moles/l.

= . =

REIVINDICACIONES

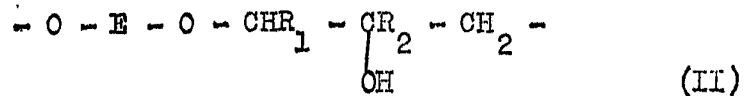
15. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes en francia nºs 75/32 226 de 15 de Octubre de 1975 y nº 76/18 864 del 11 de Junio de 1976.

20. 1. Procedimiento para la preparación de polímeros con propiedades intercambiadoras de iones aptos para la formación de membranas intercambiadoras de iones, membranas compuestas, membranas con trama y membranas anisótropas, caracterizado porque se hace reaccionar una sulfona ó una sal de ácido halogenoalcoilsulfónico de fórmula general



con una resina fenoxídica de viscosidad reducida entre 15 y 120 cm<sup>3</sup>/g., correspondiente a un polímero constituido

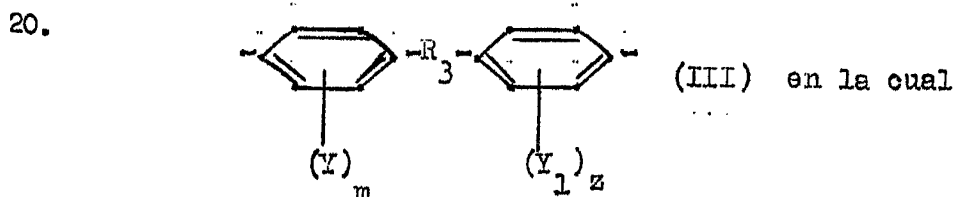
por fórmulas del tipo:



en las cuales:

5.  $R_1, R_2$ , iguales o distintos, representan un átomo de hidrógeno o un radical metílico.
- $E$  representa un radical divalente constituido por el sistema nuclear de un difenol polinuclear en el que los grupos hidroxilos están fijos a núcleos diferentes.
10.  $x$  y  $n$  son números enteros positivos.
- $M^{n+}$  representa un catión de valencia  $n$ , conduciéndose el proceso en forma tal que el componente según la fórmula tipo (I) está presente en el polímero en la proporción de 0,5 a 3 miliequivalentes por gramo de resina seca, preferentemente 1 a 1,5 miliequivalentes por gramo.
- 15.

2. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado por seleccionarse preferentemente para su realización, los componentes en que  $E$  tiene la fórmula:



25.  $Y$  e  $Y_1$  son radicales alcohólicos o alcoílicos que poseen de 1 a 4 átomos de carbono o átomos de halógeno,

$R_3$  representa  $-CO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ , o un radical alcoilénico o bien alcoilidénico que tiene de 1 a 3 átomos de carbono,

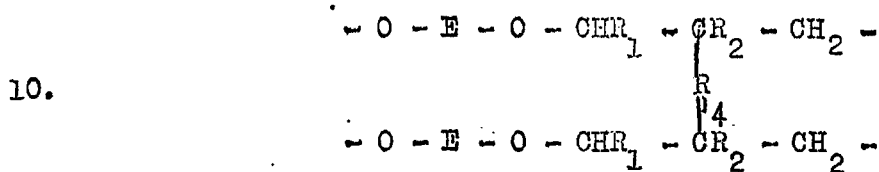
*Handwritten signature*

m y z pueden ser iguales a 0, 1, 2 ó 3

M<sup>n+</sup> representa H<sup>+</sup> ó Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ba<sup>++</sup>,

NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o bien otro catión amonio, estando x comprendido entre 2 y 5.

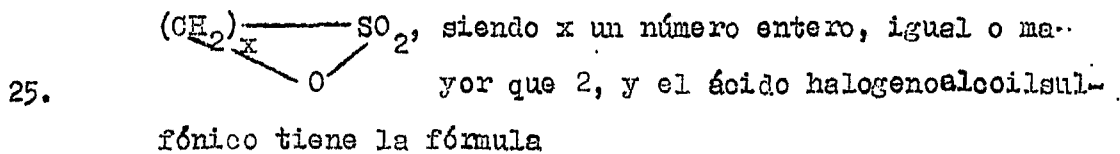
5. 3. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque en su formación, los polímeros son reticulados, y contienen fórmulas del tipo (IV)



en la que R<sub>4</sub> representa un radical como el -O- ó bien, -O-R<sub>5</sub>-O-, siendo R<sub>5</sub> un radical orgánico de valor igual a 2 por lo menos, de preferencia -R<sub>5</sub>-

15. representa un radical -CH<sub>2</sub>-CHOH-R<sub>6</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub> en el cual R<sub>6</sub> representa un radical divalente alifático, aromático, cicloalifático o mixto cuya cadena carbonada contiene de 2 a 100 átomos de carbono y puede estar interrumpida eventualmente por grupos funcionales, por ejemplo, un átomo de oxígeno.

20. 4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por seleccionarse preferentemente en su realización una sulfona tiene la fórmula



X-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-SO<sub>3</sub>H, siendo X un átomo de halógeno, preferentemente cloro o bromo.

5. Procedimiento de conformidad con una de las

reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en su realización preferente porque el agente alcoilsulfonante se escoge entre el grupo constituido por la propano-sultona, butano-sultona, pentano-sultona, pentano-sultona y las sales de los ácidos clorometilsulfónicos, bromometilsulfónico, cloro-2 etilsulfónico, bromo-2 etilsulfónico, cloro-3 propilsulfónico y bromo-3 propilsulfónico.

6. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la realización del proceso la temperatura es inferior a los 100°C, siendo mejor que esté comprendida entre 30 y 70°C, la concentración del polímero en el medio reaccional se encuentra entre 0,5 y 20% en peso, preferentemente entre 1,5 y el 5%, y se utiliza el agente alcoilsulfonante en una cantidad adecuada para que la relación en número de moles del agente alcoilsulfonante/ fórmulas de tipo (II), presentes en el copolímero reactivo inicial, esté comprendida entre 0,05 y 5, mejor entre 0,2 y 2.

7. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado en su realización porque se opera en un disolvente de la resina fenoxídica y en presencia de una base fuerte.

8. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque especialmente el disolvente es polar aprótico y la base fuerte es un derivado alcalino de un compuesto con hidrógeno móvil.

9. Procedimiento para la preparación de polímeros con propiedades intercambiadoras de iones.

Según se describe y reivindica en la presente

memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 OCT. 1976

p. a.

p. p. JAIME ISERN

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~

109