

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 453301	10 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	

Case R 2320

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75 35 420	14 Noviembre 1975	Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8L; B01D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACION"		
71 SOLICITANTE (S)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
22, Avenue Montaigne 75 PARIS 8ème (Francia)		
72 INVENTOR (ES)		
M. Xavier MARZE		
73 TITULAR (ES)		
RHONE-POULENC INDUSTRIES		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a nuevas composiciones poliméricas y su aplicación a la realización de membranas semipermeables.

5. Se conoce el empleo de membranas semipermeables en procedimientos de separación como la ósmosis inversa y la ultrafiltración.

10. Se realizan membranas con tramas o refuerzos para estas aplicaciones, es decir, membranas que comprenden al menos en una parte de su espesor, un soporte flexible (con frecuencia se trata de un tejido, no-tejido o rejillas) lo cual hace que sean sólidas y a la vez fácilmente manejables, incluso en forma de muestras de gran tamaño. En general se realizan las membranas con trama vertiendo una solución del polímero y eliminando posteriormente el disolvente
15. (especialmente por evaporación y/o coagulación). La solución del polímero en lo sucesivo se llamará colodión, cualquiera que sea el polímero considerado. Es difícil obtener un revestimiento regular cuando se utilizan colodiones muy diluidos; si el espesor del colodión vertido es grande,
20. el colodión tiende a extenderse y derramarse, lo cual da lugar a un espesor irregular, mientras que si el espesor del colodión que se vierte es pequeño existe el riesgo de no recubrir completamente la trama; por otra parte, en
25. la coagulación que sigue al vertido del colodión, las pequeñas o inevitables olas de la superficie del baño coagulante forman irregularidades superficiales (arrugamientos) en la membrana y, además, el polímero (de colodión diluido) se coagula incompletamente y se separa de los

olmentos que desnaturalizan el líquido coagulante, mediante la formación de suspensiones.

5. Por consiguiente, es del mayor interés, desde el punto de vista industrial, poder utilizar las soluciones de los polímeros bastante concentradas.

10. Se han ensayado o empleado numerosísimos polímeros conocidos para realizar membranas semipermeables. Los polímeros a base de derivados polisulfónicos presentan interés esencialmente con motivo de las propiedades de estabilidad química debidas a la naturaleza propia de las polisulfonas, independientemente de que tengan forma de membrana.

15. Así, en el certificado de adición francés 2 005 334 se han descrito membranas de polisulfonas, ya conocidas en la patente francesa 1'584 659. Se realizan estas membranas partiendo de una colodión que contiene del 8 al 20 % de polímero. Si se pretende hacer membranas de polisulfonas a partir de soluciones más concentradas (por ejemplo del 25 % al menos, de manera que se tenga una viscosidad mayor que 15 poises como mínimo), no se obtienen membranas que se puedan utilizar en ultrafiltración.

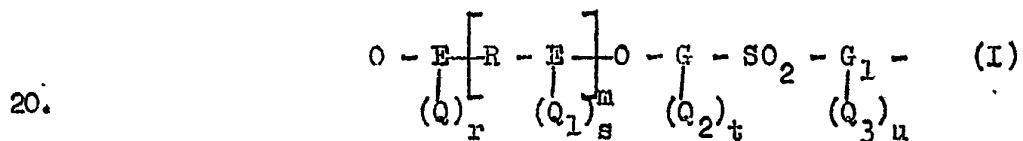
20. Se ha propuesto asimismo emplear polisulfonas sulfonadas (patentes españolas nº 379 197 y nº 403 121). Estos polímeros, efectivamente, dan resultados interesantes.
25. Sin embargo, la invención pretende mejorarlos, especialmente en lo que se refiere a la permeabilidad.

Es objeto de esta invención el hallazgo de composiciones poliméricas que derivan de polímeros del tipo polisulfona, las cuales permiten obtener membranas

semipermeables, interesantes industrialmente y que se pueden realizar partiendo de colodiones bastante concentrados.

- Las composiciones de la invención se caracterizan porque contienen una mezcla de una polisulfona por lo menos (no sulfonada) y al menos una polisulfona sulfonada, conteniendo esta mezcla del 8 al 60 % en peso, preferentemente 10 a 30 %, de polisulfona sulfonada que posee una capacidad de intercambio teórico (como se define en la patente U.S. 3 709 841) comprendida entre 150 y 1 500 meq/kg (miliequivalentes por kilogramo de polisulfona sulfonada), comprendida preferentemente entre 500 y 1 200 meq/kg y suponiéndose que se recomienda una capacidad de intercambio teórico de 100 a 400 meq/kg, preferiblemente entre 120 y 350 meq/kg, de un modo global en la mezcla polisulfona (no sulfonada)/polisulfona sulfonada.

Las polisulfonas no sulfonadas son polímeros a base de fórmulas del tipo :



en la cual:

E, G y G₁ que pueden ser iguales o diferentes, representan un grupo aromático,

25. Q y Q₁, iguales o diferentes, representan un sustituyente inerte frente a las reacciones de sulfonación, en el que los radicales alcoilo tienen 1 a 4 átomos de carbono y los átomos de halógeno (F, Cl, Br, I),

Q₂ y Q₃, iguales o diferentes, representan

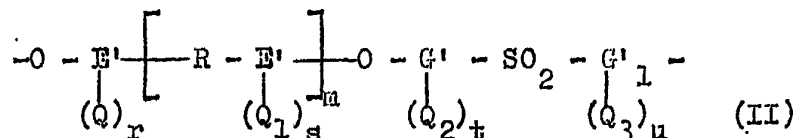
un grupo de atracción eléctrica, como el grupo nitro, fenilsulfona, alcoilsulfona, trifluorometilo, nitroso o piridílico.

5. r, s, t y u, iguales o diferentes, son números enteros, positivos o nulos, inferiores a 5, siendo al menos uno de ellos inferior a 4,

m es igual a 0, 1 ó 2,

10. R representa el enlace de valencia o un radical elegido entre el grupo constituido por $-CO-$, $-O-$, $-SO_2-$ y los radicales hidrocarbonados divalentes, como los radicales alcoilénico, alcoilidénico, cicloalcoilénico y arílico, teniendo estos radicales preferiblemente menos de 7 átomos de carbono.

15. Se caracterizan las polisulfonas sulfonadas por comprender varias fórmulas del tipo:



20. asociadas eventualmente a fórmulas del tipo (I),
teniendo Q, Q₁, Q₂, Q₃, r, s, t, u y m los significados señalados anteriormente,

E', G' y G'₁, iguales o diferentes, sólo difieren de E, G y G₁ por la presencia de un grupo sulfónico al menos en uno de estos tres radicales cuando menos.

25. Se entiende por grupo sulfónico un grupo $-SO_3H$ salificado eventualmente como, por ejemplo, los grupos $-SO_3^-$, $1/n M^{n+}$ donde M representa ión hidrógeno o ión NH_4^+ o bien un ión de metal alcalino o alcalino-térreo (de valencia n), siendo n un entero igual a 1 ó 2.

Se mezclan las polisulfonas sulfonadas y no sulfonadas por cualquier medio conocido, particularmente mezclando los polímeros en estado de polvos y/o soluciones, en este último caso, los disolventes empleados son con

5. ventaja disolventes comunes a las polisulfonas sulfonadas y a las no sulfonadas. Cuando se utiliza la polisulfona sulfonada y/o la polisulfona no sulfonada en estado de disolución, se obtiene una composición disuelta de conformidad con la invención, que se puede emplear como tal o
10. bien de manera que se obtengan composiciones en estado sólido también de conformidad con la invención.

Las soluciones de las composiciones poliméricas que se han descrito, forman también parte de la invención, especialmente las soluciones en disolventes polares apróticos,

15. siendo la concentración en polímeros de estas soluciones inferior a la de saturación y generalmente superior al 20% en peso, preferentemente superior al 25%. Estas soluciones pueden contener otros disolventes o no disolventes, especialmente cetonas y éteres, como la acetona y el dioxano, o del mismo modo, sales alcalinas o alcalino-térreas

20. derivadas de ácidos minerales fuertes o de ácidos orgánicos carboxílicos.

Se emplea preferiblemente la N-metil pirrolidona (NMP) como disolvente polar aprótico.

25. Por consiguiente, las composiciones poliméricas de la invención pueden adoptar la forma de objetos configurados y, más concretamente, la de membranas de las cuales constituyen el componente activo.

Puede tratarse de sencillas membranas con pro-

propiedades intercambiadoras de iones que pueden prepararse de diversas maneras: por ejemplo, por prensado en caliente, calandreado y mediante vertido de la solución y posterior evaporación. Son membranas generalmente densas.

5. Pueden ser membranas compuestas donde las composiciones de la invención se depositan en forma de capa fina (0,1 a 10 micras) sobre un soporte poroso (que puede ser una membrana ultrafiltrante).

10. Puede tratarse de membranas con trama, constituyendo la trama de un 20 a un 80 % en peso del conjunto trama+ componente activo. Una trama es un soporte de refuerzo, por ejemplo, un tejido, un no-tejido, papel, una rejilla o un enrejado. Estas membranas con trama se pueden preparar vertiendo la solución sobre la trama y evaporando el disolvente. Pueden ser con trama y a la vez de los otros tipos enumerados (membranas densas, compuestas anisótropas).

15. Pueden ser membranas asimétricas o anisótropas que poseen a) una capa densa o que posea poros de poco diámetro, desempeñando esta capa el papel de membrana semipermeable y b) una capa porosa que tenga poros de diámetro mayor que los de la capa precedente, haciendo esta segunda capa el papel de soporte de refuerzo. Estas membranas se pueden preparar vertiendo la solución de polímeros de la invención sobre un soporte y después coagulando una de las superficies de la película líquida con un no disolvente del polímero. Estas membranas asimétricas pueden ser también con trama.

Según un procedimiento preferido de membranas

- de ultrafiltración, de conformidad con la invención, se vierte una solución de las composiciones de la invención, sobre un soporte que tiene la forma que se desea (plano, cono, tubo, etc...), después se sumerge la película líquida sobre su soporte en un baño coagulante, es decir, un líquido no disolvente de las polisulfonas utilizadas, sulfonadas o no. Este líquido, no disolvente, es miscible preferentemente en el disolvente empleado para las composiciones de la invención. El baño coagulante es ventajosamente de agua pura, pero se pueden utilizar asimismo soluciones que contengan disolventes orgánicos o sales (a razón, preferentemente, de menos de un 10 % en peso). La temperatura de este baño coagulante puede estar comprendida entre + 10 y 60°C y mejor entre 15 y 40°C
5. Según una modalidad preferente, la coagulación está procedida por la evaporación parcial del disolvente, lo cual favorece la formación de una piel.
10. Las membranas semipermeables resultantes de las composiciones de la invención, son ventajosas especialmente en forma compuesta o asimétrica y cuando se utilizan en ultrafiltración. Especificando más, estas membranas son especialmente convenientes en la ultrafiltración de soluciones y/o suspensiones acuosas. Se pueden citar como ejemplo de estas soluciones o suspensiones: los productos lácteos, leche o suero, los líquidos biológicos, especialmente plasma sanguíneo, sangre, baños de hemodiálisis, suspensiones microbiológicas, suspensiones o soluciones de enzimas, los medios reaccionales de los reactores biológicos y reactores enzimáticos, los líquidos que fluyen so-
- 15.
- 20.
- 25.

bre todo los municipales o industriales, por ejemplo, los líquidos originados en unidades de fabricación de pasta de papel y de fábricas de tenería (baños de pelajo).

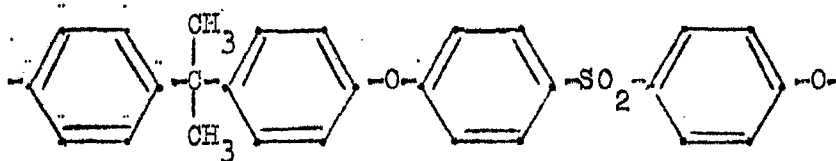
5. Por supuesto que las membranas de la invención también son muy convenientes a causa de su gran resistencia a los agentes químicos, ácidos o básicos, así como a la temperatura.

10. Los ejemplos siguientes, expuestos a título no limitativo, ilustran la invención y muestran el modo de realizarla.

EJEMPLO 1:

Se utiliza:

15. a) una polisulfona no sulfonada (señalada en lo sucesivo con las letras PS) que comprende varias fórmulas del tipo:



20. y que posee una viscosidad específica (índice fundida y medida según la norma ASTM D 1 238) de 0,7 g/min. (polisulfona P. 1 700 vendida por Union Carbide) y,

25. b) una polisulfona sulfonada en forma de sal sódica y que tiene una capacidad de intercambio teórico de 946 meq/kg, obtenida por medio de sulfonación de la polisulfona no sulfonada definida en a). Esta polisulfona sulfonada se señala desde ahora con las letras PSS. Su viscosidad es de 141 poises a 25°C en dimetilacetamida

(para una concentración de 400 g/l).

Se carga a la temperatura ambiente en un reactor provisto de agitación :

- 73 g de N-metilpirrolidona (NMP), y
- 5. - 5,4 g de PSS.

Se añaden 21,6 g de PS, cuando la PSS está disuelta. Se mantiene la agitación hasta disolución total.

- Se obtiene un colodión limpio y homogéneo de viscosidad 56 poises (a 25°C) cuyo contenido en materias secas de polímeros es el 27 % en peso (relación PS/PSS: 80/20).
- 10.

- Se vierte este colodión sobre una placa de vidrio que tiene un espesor de 0,2 mm. Se introduce el conjunto en un baño de agua a 20°C durante 5 min. Se separa la membrana y se lava con agua hasta eliminar completamente la NMP restante.
- 15.

Se obtiene de esta manera una membrana que presenta un caudal de ultrafiltración con agua pura y sometida a 2 bars (presión diferencial entre una y otra parte de la membrana) de 5 500 l/d.m².

20. Con una solución acuosa de 4 g/l de dextrano (peso molecular : 110 000), la membrana presenta en las mismas condiciones un caudal de ultrafiltración de 2 070 l/d.m² con un coeficiente de rechazo frente al dextrano del 19 %.

25. Ensayo comparativo:

Se prepara un colodión exento de PSS y que contiene el 27 % en peso de PS disuelto en la NMP. Este colodión tiene una viscosidad de 63 poises a 25°C (la viscosidad para una concentración del 20% solamente es de

9 poises). Se procede a una coagulación como en la mezcla PS/PSS. Se obtiene una membrana que presenta un caudal de ultrafiltración cero, bajo 2 bars. También es nulo el caudal bajo 3,5 bars.

5. EJEMPLO 2 :

Se carga a la temperatura ambiente en un reactor de litro provisto de agitación :

- 160 g de acetona,
 - 400 g de NMP, y
10. - 48 g de PSS (como la empleada en el ejemplo 1).

Se adicionan 192 g de PS (igual que la empleada en el ejemplo 1), cuando la PSS está disuelta. Se prosigue la agitación hasta disolución total.

15. Se consigue un colodión que posee una viscosidad de 55 poises y un contenido de polímeros del 30 % en peso (relación PS/PSS : 80/20).

Se vierte este colodión y se coagula como en el ejemplo 1.

20. Se emplee la membrana de ultrafiltración obtenida para tratar una solución acuosa de 4 g/l de dextrano (peso molecular : 110 000). Se observa un caudal de ultrafiltración de 1 550 l/d.m², bajo 2 bars y siendo el coeficiente de rechazo del 62 %.

25. EJEMPLO 3 :

Se reproduce el ejemplo 2, pero precediendo a la coagulación una evaporación obtenida por medio de un barrido de la película líquida con la ayuda de una corriente de nitrógeno de 500 l/h. Se obtiene una membrana

que posee un caudal de ultrafiltración de 1 220 l/d.m², bajo 2 bars y con la misma solución de dextrano, siendo el coeficiente de rechazo del 81 %.

EJEMPLO 4 :

5. En una mezcla de 50 g de acetona y 132,5 g de NMP se disuelven, como antes, 16,9 g de PSS (como la utilizada en el ejemplo 1), y después 50,6 g de PS (como la empleada en el ejemplo 1).
- Se consigue un colodión que tiene una viscosidad de 22 poises y un contenido de polímeros del 27 % en peso (relación PS/PSS : 75/25).
10. Se vierte el colodión, se evapora mediante barrido de nitrógeno y se coagula como se ha indicado en el ejemplo 3.
15. Se logra una membrana que presenta un caudal de agua pura de 5 000 l/d.m², bajo 2 bars. Ultrafiltrando una solución acuosa de 4 g/l de dextrano (P.M. : 110 000), se obtiene un caudal de permeado de 1 800 l/d.m² y un coeficiente de rechazo del 57 %.
20. Se obtiene una membrana que posee un coeficiente de rechazo del dextrano que corresponde al 100 %, mediante evaporación por barrido con 1 500 l/h de nitrógeno antes de la coagulación, siendo el caudal del permeado de 1 000 l/d.m².
25. Se ha reproducido este ensayo reemplazando la mezcla PS + PSS por una PSS de poca capacidad (250 meq/kg). Esta capacidad de intercambio teórico es sensiblemente igual a la capacidad media de la mezcla PS + PSS utilizada anteriormente en este ejemplo 4. El colodión obtenido tie-

- ne una viscosidad de 32 poises. Se vierte el colodión, se evapora mediante barrido de nitrógeno y coagula del modo que se indica en el ejemplo 3. Se consigue una membrana que presenta un caudal de agua pura de 700 l/d.m², bajo 2 bars, que es inferior a los resultados obtenidos con la mezcla PS + PSS.
- 5.

EJEMPLO 5 :

- Se disuelven 10,15 g de PSS (como la empleada en el ejemplo 1) en una mezcla acetona/NMP parecida a la del ejemplo 4, y después 57,45 g de PS (igual a la utilizada en el ejemplo 1).
- 10.

Se obtiene un colodión que tiene una viscosidad de 28 poises a 25°C y un contenido de polímeros del 27 % en peso (relación PS/PSS : 85/15).

- Se vierte, evapora y coagula como en el ejemplo 3.
- 15.

Se obtiene una membrana cuyo caudal de agua pura es de 1 500 l/d.m², bajo 2 bars.

EJEMPLO 6 :

- Se carga a la temperatura ambiente en un reactor de 0,5 l provisto de agitación:
- 20.

- 148 g de NMP,
- 2 g de NaNO₃, y
- 9 g de PSS (como el utilizado en el

- ejemplo 1).
- 25.

Después de disolver, se añaden 4l de PS (igual que el utilizado en el ejemplo 1).

Se obtiene un colodión que presenta una viscosidad de 45 poises a 25°C. Contenido de polímeros: 25 %

(relación PS/PSS : 82/18).

Se vierte y coagula como en el ejemplo 1. Se consigue una membrana que presenta un caudal de agua pura de 12 000 l/d.m².

5. EJEMPLO 7 :

Se carga a la temperatura ambiente en un reactor 0,5 l, provisto de agitación:

- 185 g de NMP

- 2,5 g de NaNO₃,

10. - 12,5 g de PSS (como el utilizado en el ejemplo 1).

Después de disolver, se adicionan 50 g de PS igual que el empleado en el ejemplo 1).

15. Se consigue un colodión que tiene una viscosidad de 42 poises a 25°C. Contenido de polímeros : 25 % (relación PS/PSS : 80/20).

Se vierte, evapora y coagula como en el ejemplo 3, modificado de la manera siguiente : la cantidad de nitrógeno es de 250 l/h en vez de 500 l/h.

20. Se obtiene una membrana que posee las siguientes propiedades:

- caudal de ultrafiltración de agua pura, bajo 2 bars : 10 000 l/d.m².

25. - caudal de ultrafiltración, bajo 2 bars, frente a una solución acuosa de 4 g/l de dextrano (P.M. : 110 000) : 5 500 l/d.m² (entonces el coeficiente de rechazo es cero).

- caudal de ultrafiltración, bajo 2 bars, frente a una solución acuosa que contiene 1 g/l de albúmina de

bucy (P.M. : 70 000) y 5,85 g/l de NaCl : 2 000 l/d.m²
(el coeficiente de rechazo es del 100 %).

EJEMPLO 8 :

5. Se carga a la temperatura ambiente en un reactor de 0,5 l, provisto de agitación:

- 132,5 g de NMP,

- 50 g de acetona, y

10. - 13,5 g de una polisulfona sulfonada en forma ácida, teniendo una capacidad de intercambio teórico de 1 004 meq/kg y obtenida por sulfonación de la polisulfona no sulfonada, definida en el párrafo a) del ejemplo 1. Su viscosidad medida a 25°C con dimetilacetamida y a una concentración de 400 g/l, es de 146 poises. Esta polisulfona en forma ácida se designa en lo sucesivo con el calificativo PSS (H⁺).

15. Después de disolver, se añaden 54 g de PS, como el utilizado en el ejemplo 1.

20. Se consigue un colodión que tiene una viscosidad de 25 poises a 25°C. Contenido de polímeros: 27 % (relación PS/PSS (H⁺) : 80/20.

Se vierte, evapora y coagula en las mismas condiciones que en el ejemplo 3.

Se obtiene una membrana que posee las propiedades siguientes:

25. - caudal de ultrafiltración de agua pura, bajo 2 bars : 4 070 l/d.m².

EJEMPLO 9 :

Se reproduce el ejemplo 8 con las modificaciones que siguen.

- la acetona es reemplazada por el mismo peso de metiletilcetona,

5. - la PSS utilizada se encuentra en forma de sal sódica, como la que se emplea en el ejemplo 1, pero con una capacidad de intercambio teórico de 963 meq/kg y una viscosidad de 127 poises (medida a 25°C en una solución de 400 g/l en dimetilacetamida).

10. Se obtiene un colodión que posee una viscosidad de 18 poises a 25°C. Contenido de polímeros : 27 % (relación PS/PSS : 80/20).

- la acetona es reemplazada por el mismo peso de metiletilcetona,

15. - la PSS utilizada se encuentra en forma de sal sódica, como la que se emplea en el ejemplo 1, pero con una capacidad de intercambio teórico de 963 meq/kg y una viscosidad de 127 poises (medida a 25°C en una solución de 400 g/l en dimetilacetamida).

20. Se obtiene un colodión que posee una viscosidad de 18 poises a 25°C. Contenido de polímeros : 27 % (relación PS/PSS : 80/20).

Se vierte y coagula en las condiciones del ejemplo 1, observándose un caudal de agua pura de 22 400 l/d.m², bajo 2 bars.

EJEMPLO 10 :

25. Se carga a la temperatura ambiente en un reactor de un litro, provisto de agitación :

- 370 g de NMP,
- 5 g de NaNO₃, y
- 25 g de PSS (igual que el empleado en el

ejemplo 9).

Después de disolver, se cargan 100 g de PS (como el utilizado en el ejemplo 1).

5. Se consigue un colodión que tiene una viscosidad de 33 polses a 25°C. Contenido de polímeros : 25 % (relación PS/PSS : 80/20).

Se vierte, evapora y coagula en las condiciones del segundo ensayo del ejemplo 4 (barrido con 1 500 l/h de nitrógeno):

10. Se obtiene una membrana cuyo caudal de agua pura es de 15 700 l/d.m², bajo 2 bars.

Se reproduce el ensayo modificando la temperatura (20°C) del baño de agua de coagulación, haciendo pasar esta temperatura sucesivamente a + 5°C y + 35°C.

15. Se consiguen membranas que tienen un caudal de agua pura, bajo 2 bars, respectivamente igual a 9 000 l/d m² y a 23 200 l/d m².

EJEMPLO 11 :

20. Se mezclan en proporciones equiponderales dos soluciones que contienen un 15% en peso de polímero disuelto en la NMP, siendo los polímeros contenidos en la primera y segunda solución, la BSS (H⁺) y la PS, como los utilizados en el ejemplo 8.

25. Se vierte el colodión obtenido sobre una placa de vidrio, de manera que constituya una película líquida de 0,2 mm de espesor. Se sumerge el conjunto en un baño coagulante, constituido por una solución acuosa de 200 g/l de NaCl a 18°C.

Se obtiene una membrana que posee un caudal

de agua pura a 55 000 l/d m²., bajo 2 bars.

REIVINDICACIONES

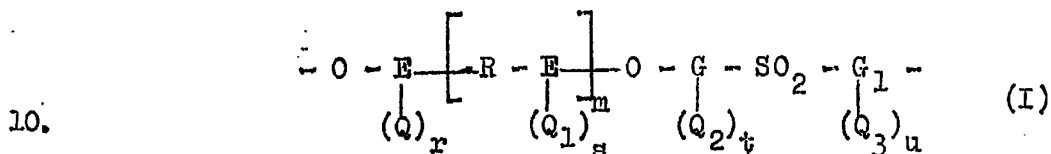
5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente francesa nº 75 35 420 del 14 de Noviembre de 1975.

10. 1. Procedimiento para la preparación de membranas de ultrafiltración, del tipo que presentan uno por lo menos de entre los grupos con propiedades intercambiadoras de iones, preferentemente densas, o membranas compuestas que comprenden una capa fina, preferentemente de 0,1 a 10 micras, o membranas con trama entre el 20 al 80% en peso del conjunto trama + componente activo, o membranas asimétricas que poseen capa densa o de poros de poco diámetro y capa porosa con diámetro mayor, caracterizado en su realización porque, en una primera etapa, se deposita por vertido sobre un soporte, una solución que contiene una composición constituida por una polisulfona no sulfonada y al menos una polisulfona sulfonada, conteniendo en esta composición del 8 al 60 % en peso, de preferencia entre el 10 y el 30 %, de polisulfona sulfonada que tiene una capacidad de intercambio teórico entre 150 y 1500 meq./kg. preferentemente entre 500 y 1200 meq./kg., o eventualmente formada por integración de la polisulfona no sulfonada con la polisulfona sulfonada en polvo, o en solución con evaporación del disolvente; y, en una segunda etapa, se sumerge en un baño coagulante la película líquida depositada en el soporte.

2. Procedimiento de conformidad con la reivin-

dicación 1, caracterizado porque en su realización la capacidad de intercambio teórico de la composición polisulfónica está comprendida entre 100 y 400 meq/kg, preferentemente entre 120 y 350 meq/kg.

5. 3. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en su realización las polisulfonas no sulfonadas son polímeros del tipo constituido por los de fórmulas del tipo :



en la cual :

- E, G y G₁, iguales o diferentes, representan un grupo aromático,

15. - Q y Q₁, iguales o diferentes, representan un sustituyente inerte frente a las reacciones de sulfonación, en el que los radicales alcoilos poseen de 1 a 4 átomos de carbono y los átomos de halógenos (F, Cl, Br, I),

20. - Q₂ y Q₃, iguales o diferentes, representan un grupo de atracción eléctrica, como un grupo nitro, fonilsulfona, alcoilsulfona, trifluorometilo, nitroso o piridilo,

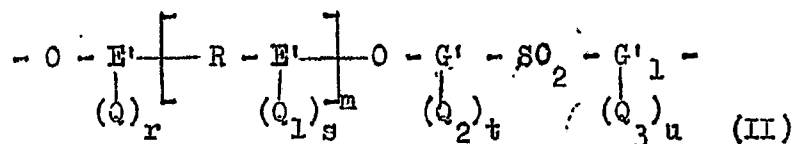
25. - r, s, t y u, iguales o diferentes, son números enteros positivos o cero, inferiores a 5, siendo por lo menos uno de ellos inferior a 4,

- m es igual a 0, 1 ó 2,

- R representa el enlace de valencia o un radical elegido entre el grupo constituido por -CO-, -O-, -SO₂-,

los radicales hidrocarbonados divalentes como son los radicales alcoilónico, alcoilidénico, cicloalcoilónico y arílico, teniendo estos radicales preferentemente menos de 7 átomos de carbono;

5. y porque las polisulfonas sulfonadas son del tipo constituido por las de fórmulas:



10. asociadas eventualmente a fórmulas del tipo (I),

- Q, Q₁, Q₂, Q₃, r, s, t, u y m tienen los significados señalados anteriormente,

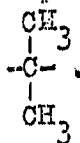
- E', G' y G'₁, iguales o diferentes, sólo difieren de E, G y G₁ por la presencia de un grupo sulfónico al menos en uno de estos tres radicales cuando menos.

- 15.

4. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque preferentemente r=s=t=u=0, m=1 ó 2, E, G y G₁ son el radical parafoenilónico.

- 20.

5. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque especialmente R es el radical



- 25.

6. Procedimiento, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en su realización las soluciones de las composiciones poliméricas que se depositan sobre el soporte contienen más del 20 % en peso de las citadas composiciones y preferentemente más del 25 % en peso, en un disolvente orgánico.

7. Procedimiento de conformidad con la reivindicación 6, caracterizado porque el disolvente es la N-metilpirrolidona.

5. 8. Procedimiento de conformidad con las reivindicaciones anteriores caracterizado porque el baño coagulante de inmersión para la segunda etapa del proceso es agua que contiene eventualmente disolventes o sales, y se encuentra a una temperatura comprendida entre + 1 y + 60°C, preferentemente entre 15 y 40°C.

10. 9. Procedimiento para la preparación de membranas de ultrafiltración.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 21 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 Noviembre 1976

p. a.

p. p.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JOSÉ L. MORA