

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

19 ES

11	NUMERO	10 A1
21	478.573	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	13-Marzo-1.979	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
78-08066	14-3-78	Francia
78-35034	13-12-78	"

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08J5/22, C25B146, 13/04	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE MEMBRANAS CAMBIADORAS DE IONES"

71 SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC INDUSTRIES

R 2589/R 2589 A1)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, Avenue Montaigne, 75-París (8ème), Francia

72 INVENTOR (ES)

Jean Bachot, Jean-Pierre Quentin y Jean-Luc Bourgeois

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ

(P.-71.240)

MCS/.

1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento de preparación de membranas con propiedades inter-
cambiadoras de iones, utilizables en electrolisis.

5 Han sido propuestas toda clase de membranas
iónicas o no iónicas desde hace muchos años como diafragma
separador en electrolisis, electrodiálisis y otras aplicacio-
nes en que intervienen celdas eléctricas con electrodos.

10 Entre las diversas aplicaciones consideradas,
una de ellas reviste una gran importancia: es la electro-
lisis de soluciones acuosas salinas, en especial de cloru-
ro de sodio (NaCl) para la producción de cloro y sosa. La
importancia de estos procedimientos provienen de que las
necesidades de la industria de cloro y de sosa son grandes,
de modo que las unidades de electrolisis de NaCl son nece-
15 sariamente grandes; además, vistas las cantidades fabrica-
das, las menores ganancias en rendimiento químico, eléctri-
co o energético son altamente buscadas. No obstante, la
realización y la mejora de las membranas de electrolisis
de NaCl son un problema muy difícil por la presencia simul-
20 tánea de cloro y de fuertes concentraciones de sosa en ca-
liente que constituyen condiciones de corrosión a las que
pocas membranas son capaces de resistir.

Además de las propiedades de resistencia a la co-
rrosión de que se acaba de hablar, es ventajoso utilizar
25 membranas selectivas para cationes (es decir cambiadores de
cationes) porque éstas permiten obtener sosa menos impuri-
ficada con cloruro y, potencialmente, mejores rendimientos
eléctricos.

30 Cuando las membranas utilizadas son selectivas
para iones, es en general más difícil obtener que resistan

1 a la corrosión que cuando se trata de membranas no iónicas.

Se han encontrado en la actualidad membranas con buenos resultados en electrolisis, caracterizadas porque están constituidas por una hoja de polifluoroolefina y fibras de amianto impregnadas de un copolímero de ácido acrílico y/o metacrílico y por lo menos otro monómero no iónico y provisto de un grupo $>C=CH_2$.

La hoja de polifluoroolefina y fibras de amianto puede ser microporosa, estando obstruidos los poros de esta hoja por los copolímeros antes definidos.

La polifluoroolefina es un polímero tal como los homo- y copolímeros de tetrafluoroetileno y de perfluoropropileno, y puede ser igualmente un copolímero de etileno y tetrafluoroetileno; de preferencia, se utiliza el politetrafluoro-etileno.

Las fibras de amianto tienen generalmente una longitud comprendida entre 0,5 mm y 5 cm, de preferencia entre 1 mm y 3 cm.

Como fibras de amianto utilizables se pueden citar las fibras de tipo crocidolita, antofilita, amosita, tremolita o actinolita; no obstante las fibras de tipo crisotilo son preferidas.

La proporción ponderal relativa de polifluoroolefina con respecto a las fibras de amianto está comprendida generalmente entre 0,1 y 5, de preferencia entre 0,2 y 3,5.

La proporción en peso (expresada en porcentaje) del conjunto (polifluoroolefina + amianto) con respecto al conjunto de la membrana está comprendida entre 20 y 60%, de preferencia entre 25 y 40%.

Los monómeros no iónicos provistos de un grupo

1 $>C = CH_2$ asociados al ácido acrílico o metacrílico, son
generalmente mono- u oligo-insaturados. Como compuestos
más especialmente utilizables, se pueden citar entre los
hidrocarburos etilénicamente monoinsaturados: el estireno,
5 el o-, m- y p-metilestireno o etilestireno; el o- y p-fluoroestireno; el α -metilestireno; entre los hidrocarburos etilénicamente oligo-insaturados se pueden citar: el para-divinilbenceno y el 1,3,4-trivinil-ciclohexano.

10 Se puede, y se prefiere, utilizar a la vez un monómero no iónico etilénicamente mono-insaturado y un monómero no iónico etilénicamente oligo-insaturado, estando comprendida la proporción numérica de estos dos tipos de monómeros entre 0,1 y 10, de preferencia entre 0,4 y 2,5.

15 La proporción relativa en peso de ácidos acrílico o metacrílico polimerizados con respecto al conjunto de monómeros (polimerizados) acrílico y no iónico (hidrocarburo insaturado) está comprendida generalmente entre 10 y 80%, de preferencia entre 30 y 70%.

20 Evidentemente, en el momento de la utilización, o previamente a esta utilización, de las membranas según la invención, los grupos carboxílicos procedentes de los monómeros acrílicos pueden ser salificados, en especial por sustitución del átomo de hidrógeno por iones alcalinos. Deberá entenderse en toda la presente invención que los grupos ácidos de las membranas pueden por tanto estar salificados.
25 dos.

30 Los poros que están obstruidos por el copolímero acrílico tienen un diámetro comprendido generalmente entre 0,05 μ y 20 μ y de preferencia entre 0,1 y 12 μ ; el diámetro medio (o diámetro de los poros que corresponden a un

1 máximo del número de poros que tienen este diámetro) está
comprendido por lo general entre 0,2 y 6 μ .

5 La preparación de las membranas según la inven-
ción puede hacerse según un primer modo de realización del
procedimiento, generalmente por copolimerización del ácido
acrílico o metacrílico con el monómero no iónico directa-
mente en los poros de una hoja o diafragma microporoso a
base de polifluoroolefina y amianto.

10 Para hacer esto, se realiza primeramente un dia-
fragma microporoso a base de polifluoroolefina y amianto.
Tales diafragmas son conocidos, en particular por las Pa-
tentes Francesas 2.229.739 y 2.280.609 cuya sustancia se
incorpora aquí como anterioridad. Puede tratarse o bien
de diafragma aislado, o bien de diafragma depositado sobre
15 un electrodo, siendo el electrodo, por ejemplo, de estruc-
tura de enrejado o de forma de tipo de dedo de guante.

Los agentes porógenos utilizables, llegado el ca-
so, en la invención, son agentes de tipo mineral elimina-
bles por cualquier medio conocido por sí mismo. También se
20 pueden utilizar sales minerales solubles en agua que se
eliminan ulteriormente por lixiviación. Asimismo se pueden
utilizar sales descomponibles, por ejemplo químicamente,
como los carbonatos. Se prefiere utilizar sales elimina-
bles por descomposición en vez de por lixiviación, porque
25 se puede controlar mejor la eliminación.

Como agentes porógenos se pueden citar: las sales
alcalinas o alcalino-térreas, en especial los halogenuros,
sulfatos, sulfitos, bisulfitos, fosfatos, carbonatos o bi-
carbonatos.

30 La cantidad y la granulometría de estos agentes

1 porógenos se escogen de modo que, por eliminación del agente porógeno, la hoja de polifluoroolefina y fibras de amianto, queda flexible y manipulable y tenga una porosidad que corresponda a los valores anteriormente indicados.

5 Para emplear el procedimiento de la invención, se debe comenzar por realizar (u obtener) una hoja que comprenda por lo menos una polifluoroolefina, fibras de amianto, y, eventualmente, un agente porógeno mineral. Puede tratarse o bien de hojas aisladas, o bien de hojas depositadas sobre un soporte tal como un electrodo, teniendo este electrodo, por ejemplo, una estructura de enrejado y una forma de tipo de dedo de guante. La propia hoja puede ser realizada de cualquier modo conocido, por ejemplo por mezcla en seco de los constituyentes después de prensar o fritar; también se puede realizar la hoja por filtración
10 seguida de secado, de una suspensión que comprende por lo menos una polifluoroolefina, fibras de amianto y, eventualmente, un agente porógeno mineral; el secado puede igualmente ser seguido de un prensado o frito.

20 Seguidamente se sumerge esta hoja que forma diafragma en un baño de impregnación constituido por un líquido o una solución que contiene ácido acrílico y/o metacrílico y uno o varios monómeros no iónicos; esta inmersión es proseguida de modo que el diafragma quede bien impregnado por medio del baño pero debe quedar bien entendido que
25 las características del diafragma microporoso, la naturaleza y las proporciones de los otros monómeros y el tiempo de inmersión se escogen de total acuerdo con lo que ha sido definido anteriormente aquí para las membranas según la invención.

1 El tratamiento de impregnación de la película
por el baño de impregnación puede ser una verdadera inmer-
sión, sumergiéndose la película en el baño y estando las
dos caras de la película en contacto con el baño de impreg-
5 nación, pero también es posible no tratar más que una cara
de la película por el baño de impregnación; la impregna-
ción se hace entonces igualmente en todo el espesor de la
membrana, pero este tratamiento de impregnación por una
sola cara permite evitar mejor la inclusión de aire en la
10 membrana.

Cuando el diafragma microporoso está impregnado
del baño antes definido, se retira y los monómeros acríli-
co o metacrílico y no iónico(s) son entonces polimerizados
por cualquier medio conocido por sí mismo. Según un modo
15 preferido, la solución de impregnación del diafragma micro-
poroso contiene un iniciador de polimerización, de prefe-
rencia un generador de radicales libres tal como los peró-
xidos (por ejemplo de benzoilo, de lauroilo, de terc-buti-
lo o de cumilo) o azobis-isobutironitrilo. En caliente, en
20 condiciones conocidas, estos iniciadores hacen copolimeri-
zar a los monómeros insaturados, lo que conduce a membra-
nas según la invención.

Como disolventes de los monómeros acrílicos y no
iónicos se prefiere utilizar un disolvente que tenga igual-
25 mente una actividad de hinchazón frente a un copolímero de
ácido acrílico y monómero iónico. Como disolventes utili-
zables se pueden citar: el dioxano, la dimetilformamida,
la dimetilacetamida, el dimetilsulfóxido, y el cloruro de
metileno.

30 Cuando los monómeros son líquidos y miscibles

1 entre sí, puede ser inútil utilizar un disolvente.

La cantidad de iniciador está comprendida, lo más corrientemente, entre 0,1 y 20% en peso con respecto al ácido acrílico.

5 La concentración de la solución de monómero es superior por lo general a 50%, de preferencia superior a 70%.

10 La temperatura de polimerización se escoge en función de la temperatura de descomposición del iniciador. Esta temperatura se obtiene por calentamiento del diafragma impregnado con monómero acrílico. El calentamiento puede ser efectuado por inmersión en un líquido caliente. La utilización de soluciones salinas permite limitar mejor una eliminación eventual del monómero acrílico en el baño de calentamiento.

15 La polimerización se prosigue ventajosamente hasta desaparición muy avanzada, de preferencia total, de los monómeros.

20 El ciclo de las operaciones de impregnación y polimerización puede ser repetido varias veces.

25 Según el caso, antes de impregnación por los monómeros o después de polimerización, se procede, llegado el caso, a la eliminación del agente porógeno. El modo de eliminación de este agente porógeno depende de su naturaleza. Los principales modos de eliminación son, como ya se ha dicho, la lixiviación ("leaching out" en inglés) y la descomposición, en especial la descomposición química, siendo este último modo el modo preferido. El tratamiento se efectúa de preferencia por puesta en contacto de la hoja

30 anteriormente obtenida, con un baño de eliminación del

1 agente porógeno. Este baño es de preferencia acuoso. La
puesta en contacto de la membrana con el baño de elimina-
ción puede ser o bien una verdadera inmersión o bien una
5 puesta en contacto con una sola cara de la membrana; pero
de un modo u otro, la naturaleza del baño de eliminación
y la duración del tratamiento de eliminación se escogen de
manera que se elimine por lo menos el 95% (en peso), de
preferencia 100%, del agente porógeno.

De un modo general, se prefiere utilizar condi-
10 ciones suaves de eliminación, es decir donde el agente po-
rógeno se elimine lentamente con el fin de no correr el
riesgo de dañar a la membrana. Una duración de eliminación
superior a 5 horas es preferida. Cuando se trata de una
eliminación de sales descomponibles en medio ácido, se pre-
15 fiere utilizar, como baño de descomposición, una solución
acuosa de ácido débil. Como ejemplos de ácidos débiles se
pueden citar los ácidos carboxílicos y más especialmente
los ácidos alcanóicos solubles en agua.

Después de las diferentes operaciones anterior-
20 mente descritas, las membranas obtenidas son, por lo gene-
ral, lavadas con agua y/o acondicionadas por inmersión en
baños acuosos, cuya naturaleza se aproxima más o menos a
las condiciones de utilización.

Las membranas preparadas según el procedimiento
25 de la invención pueden adoptar las formas más diversas,
siendo las formas más corrientes las formas planas, cilín-
dricas o de "dedo de guante" (cilindro cerrado por uno de
sus extremos). Estas membranas son especialmente utiliza-
bles para el empleo en la electrólisis del cloruro de so-
30 dio con vistas a la fabricación de cloro.

1 Una variante de realización del procedimiento
según la presente invención está caracterizada porque una
hoja de porosidad pequeña que comprende una polifluoroole-
fina y fibras de amianto, se impregna con una solución que
5 comprende ácido acrílico y/o metacrílico y por lo menos
otro monómero no iónico y provisto de por lo menos un gru-
po $>C = CH_2$ después de lo cual se retira esta hoja de su
contacto con este baño de impregnación y porque se procede
a la polimerización de los monómeros impregnados en esta
10 hoja. Según esta variante, la hoja de partida, que compren-
de la polifluoroolefina y las fibras de amianto, presenta
una cierta microporosidad reducida o cavidades de formas
diversas sin que haya sido necesario utilizar o incorporar
un agente porógeno.

15 Según otra variante de realización del procedi-
miento de la invención, una hoja que comprende una poli-
fluoroolefina, fibras de amianto y un agente porógeno mi-
neral se impregna con una solución que comprende ácido
acrílico y/o metacrílico y al menos otro monómero no ióni-
co y provisto de al menos un grupo $>CH = CH_2$, después se
20 retira esta hoja de su contacto con este baño de impregna-
ción, se procede a la polimerización de los monómeros im-
pregnados en la hoja y se elimina seguidamente el agente
porógeno mineral.

25 Puede apreciarse que, como en el primer modo de
realización del procedimiento de la invención, se obtienen,
por estas variantes del procedimiento de la invención, mem-
branas constituidas por una hoja cuyos poros están llenos
de la resina iónica u obstruidos por ella. Tal estructura
30 puede ser obtenida por el procedimiento de la invención por

1 una parte, porque la hoja de partida, con o sin agente porógeno, es ya un poco microporosa y, por otra parte, porque al igual que cuando los poros son formados por eliminación del agente porógeno después de polimerización de la
5 resina acrílica, esta última es capaz de llenar estos poros por hinchazón. Una ventaja del procedimiento de la invención es que permite reducir las tensiones internas en las membranas debidas a esta hinchazón, siendo susceptibles estas tensiones internas de producir un agrietamiento.
10 to.

La hoja de partida, a base de polifluoroolefina y fibras de amianto y eventualmente de agente porógeno mineral, posee generalmente una cierta microporosidad, incluso sin haber experimentado tratamiento especial destinado
15 a engendrar poros; se piensa que esta microporosidad se acentúa por la heterogeneidad de los constituyentes de la hoja de partida. Puede ocurrir que incluso películas aparentemente densas, tales como los que hayan experimentado una laminación, presentan a pesar de todo una cierta microporosidad.
20

Estas interpretaciones de los fenómenos que se producen en el momento de la impregnación de la hoja de resina fluorada y amianto por los comonomeros, durante su polimerización o después de ella, son dadas para facilitar la comprensión de la invención pero no pueden restringir su alcance.
25

Las membranas según la invención pueden adoptar las formas más diversas, siendo las formas más corrientes las formas planas, cilíndricas o en "dedo de guante" (cilindro cerrado por uno de sus extremos).
30

1 En estos ejemplos las membranas han sido caracterizadas por las siguientes propiedades:

- Permeabilidad a los iones OH⁻

Se mide del modo siguiente:

5 - En una celda de dos compartimientos separados por la membrana a examinar y que contienen una sosa acuosa 5N, y el otro una solución acuosa de NaCl 5N, se sigue el aumento en el tiempo de la concentración de iones OH⁻ en el compartimiento de NaCl; se deduce la permeabilidad

$$10 \quad P_{\text{OH}^-} = \frac{V(C_t + \Delta t - C_t)}{S \cdot 2,3 \bar{\Delta C} \Delta t}$$

en la que

$$15 \quad \bar{\Delta C} = \frac{\Delta C_t - \Delta C_t + \Delta t}{\frac{\log \Delta C}{10} - \frac{\log \Delta C_t + \Delta t}{10}}$$

ΔC_t diferencia de concentración en iones OH⁻ entre los dos compartimientos en el tiempo t

Δt intervalo de tiempo considerado

V volumen de cada compartimiento

20 S superficie de la membrana

Esta determinación puede ser llevada a cabo a diferentes temperaturas (25 u 80°C).

25 - Resistencia eléctrica de sustitución (Rs) : Se llama Rs para una superficie de membrana dada la variación de resistencia eléctrica de una vena líquida, cuando se sustituye la membrana en una sección de líquido del mismo espesor y de la misma superficie que la membrana, en posición perpendicular al eje de la vena.

30 En el caso presente esta resistencia de sustitución

1 ción se mide en una solución acuosa de NaOH 10N, y se expresa en Ohmios.cm². La membrana es acondicionada en este mismo medio durante 24 horas antes de la medida.

EJEMPLO 1 a 8:

5 A) Preparación del diafragma poroso: 40 partes de amianto (en forma de fibras de tipo crisotilo de una longitud comprendida entre 0,5 y 5 mm, y de diámetro medio 0,018 μ) y carbonato de calcio de granulometría comprendida entre 15 y 20 μ (1.000 partes de CaCO₃ en la variante α ; 500 partes solamente en la variante β) se mezclan con agitación (1.800 rpm) durante 10 minutos. La temperatura se mantiene en 60°C por enfriamiento con agua. Se añaden 166,6 partes de una emulsión de politetrafluoroetileno (60% de extracto seco) y 130 g de nonildodecilsulfonato de sodio (solución de 62 g/l), la mezcla se agita durante 5 minutos (45 rpm) y después se pone en forma de hojas (de 1 mm de espesor para las variantes α -1 y β -1, y de 2 mm de espesor para la variante β -2), por 5 pasos sucesivos entre dos cilindros mantenidos a 50°C y cuyo entrehierro disminuye progresivamente de 3 a 0,2 mm. El secado se efectúa a 90°C durante 15 horas y el fritado a 350°C durante 12 minutos. Los diafragmas son cortados seguidamente en el formato de 20 x 20 cm y sumergidos en una solución de ácido acético (concentración 20% en peso) a 25°C durante 25 72 horas, a presión atmosférica y después 24 horas bajo 100 mm de Hg (el vacío es "roto" cada hora y restablecido inmediatamente); se renueva la solución de ácido acético cuando el pH alcanza 4,5. Después de lavado con agua los diafragmas son almacenados en agua a temperatura ambiente.

30

Los diafragmas preparados según la variante α

1 tienen un tamaño medio de poro comprendido entre 2,5 y 5 μ ,
estando repartidos los poros entre 0,07 μ y 12 μ (medi-
das efectuadas por porosimetría con mercurio).

5 Los diafragmas preparados según la variante β -1
tienen un tamaño medio de poro igual a 4 μ estando repar-
tidos estos poros entre 0,07 μ y 12 μ . Para la variante
 β -2 el tamaño medio está comprendido entre 0,6 μ y 4 μ
y los poros están repartidos entre 0,07 y 12 μ .

10 B) Incorporación de la resina iónica : el dia-
fragma preparado en A se seca a 60°C bajo 100 mm de Hg du-
rante 15 horas (formato 10 x 10 cm) y después se sumerge
en 50 cm³ de la mezcla de monómeros y de iniciador y di-
solvente durante 30 minutos a presión reducida (100 mm de
15 Hg); se quita el vacío cada cinco minutos. La membrana se
saca del baño, se coloca entre dos hojas de papel de fil-
tro para escurrir superficialmente y después se calienta
durante una hora a 90°C por inmersión en una solución sa-
turada de sulfato de sodio.

20 Seguidamente se coloca en una corriente de agua
a 25°C durante 5 minutos y después en agua a 100°C durante
30 minutos.

Antes de las medidas (permeabilidad y resisten-
cia de sustitución) la membrana es acondicionada a 90°C
durante 100 horas en una solución acuosa que contiene:

25 200 g/l de NaOH
5 g/l de ClO₃Na
1 g/l de ClONa

La tabla siguiente precisa, para cada ejemplo,
las condiciones operatorias y los resultados obtenidos.

EJEMPLO	DIAFRAGMA SEGUN LA VARIANTE	LIQUIDO DE IMPREGNACION DEL DIAFRAGMA POROSO				PERMEABILIDAD A LOS IONES HIDROXILIO (a multiplicar por 10 ⁻⁴ para obtener cm/minute)		RESISTENCIA DE SUSTITUCION en ohmios.cm ²	
		El monómero iónico utilizado es el ácido metacrílico. Las canti- dades de los otros diversos constituyentes se indican en por- centaje en peso con respecto a este ácido metacrílico.				a 25°C	a 80°C	a 25°C	a 80°C
		DISOLVENTE				a 25°C	a 80°C	a 25°C	a 80°C
		dioxano	etilben- ceno	divinil benceno	peróxido de benzoi- lo				
1	α - 1	0	20	20	4	2,5		38	5,5
2	α - 1	0	20	20	2	3		5,5	1,1
3	α - 1	0	30	30	4	1,5		13,5	4,5
4	β - 1	14	20	20	2	4,5		6,5	1,1
5	β - 1	0	40	40	4	0,7	3,1	31	4,4
6	β - 1	0	40	40	2	0,5	1,6	31,5	7,1
7	β - 1	0	30	30	4	1,3		13	3,1
8	β - 2	0	40	40	4		0,1	40	13

1 Se ha utilizado, por otra parte, la membrana de
los ejemplos 1 a 8 en una celda de electrolisis de NaCl
durante 1.000 horas. Las condiciones de electrolisis eran
las siguientes: densidad de corriente: 25 A/dm²; tempera-
5 tura: 81 °C; concentración de NaCl: 3,8 moles/l; concen-
tración de sosa: 3 moles/l inicialmente, 10 moles/l al
final de la electrolisis. Esta membrana ha soportado per-
fectamente estas condiciones operatorias.

EJEMPLO 9 (membrana depositada sobre cátodo de enrejado)

10 A.- Preparación de diafragmas microporosos

A₁- Preparación de la suspensión

Se prepara una suspensión de fibras de amianto
que contienen:

15 100 g de fibras de amianto, siendo largas una
tercera parte (1 a 3 cm) y siendo cortas dos tercios (0,2
a 1 cm).

3390 g de agua

1,5 g de dioctilsulfosuccinato de sodio en solu-
ción al 75% en peso en alcohol etílico.

20 Se agita durante 45 minutos con un agitador que
gira a 1370 revoluciones por minuto.

Después se añaden:

100 g de politetrafluoroetileno en forma de látex
(suspensión acuosa) al 60% en peso de extracto seco.

25 560 g de carbonato de calcio de granulometría com-
prendida entre 1 y 10 μ (media 5 μ).

Se agita todavía durante 45 minutos, se deja repo-
sar 24 horas y después se agita todavía 45 minutos como an-
teriormente.

30 A₂ - Depósito sobre cátodo enrejado

1 Se utiliza un cátodo de acero de forma de dedo
de guante de 7 cm de altura y de 7 cm x 2,2 cm de sección;
este cátodo está constituido por un enrejado de 4 mm de
espesor, de hilos de 2 a 3 mm de diámetro, estando estos
5 hilos tejidos y laminados de modo que dejan una abertura
de mallas de 2,1 mm.

 Este dedo de guante se sumerge en la suspensión
anteriormente preparada sin que, no obstante, la suspen-
sión entre en el interior del dedo de guante. Se aspira
10 entonces por el interior del dedo de guante haciendo ba-
jar progresivamente en 6 minutos la presión absoluta des-
de 660 mm de Hg hasta 160 mm de Hg. Se retira entonces el
cátodo del baño y se prosigue la aplicación de vacío (160
mm de Hg) durante 20 minutos. Una vez detenida la aspira-
15 ción, se trata térmicamente durante 24 horas a 150°C (se-
cado) y después 10 minutos a 300°C y 6 minutos a 360°C
(fritado).

A₃ - Preparación final del diafragma microporosa

20 El conjunto catódico anteriormente preparado se
sumerge 4 días en una solución acuosa al 20% en peso de
ácido acético, y 0,2% de feniltiourea (anticorrosivo) lo
que elimina el carbonato de calcio.

 Después de lavar con agua y secar al aire a 30°C
durante 48 horas se obtiene un cátodo en dedo de guante
25 recubierto con una capa microporosa de 2,5 mm de espesor
constituida por una mezcla de fibras de amianto y de poli-
tetrafluoroetileno.

B - Impregnación por la mezcla de ácido meta- crílico-divinilbenceno

30 El conjunto cátodo-diafragma anteriormente pre-

1 parado se sumerge durante 1 hora en 0,6 litros de una mezcla de:

10 partes de ácido metacrílico

6 partes de divinilbenceno

5 0,4 partes de peróxido de benzoilo

El conjunto catódico-diafragma se vacía de la mezcla que se ha introducido. Se procede entonces a la polimerización del modo siguiente: el conjunto se sumerge (salvo el interior) durante 1 hora en una solución acuosa de Na_2SO_4 saturada a 90°C . Se lava con agua y se trata todavía durante 30 minutos a 100°C en agua.

C- Utilización en electrolisis

15 La membrana depositada sobre un cátodo enrejado se acondiciona en sosa 5N y después se coloca el conjunto entre dos ánodos planos de $0,5 \text{ dm}^2$ de superficie cada uno. Estos ánodos son de titanio desplegado (placa de 1 mm de espesor desplegada de modo que se crean mallas de forma de rombos de 16 mm x 7 mm) recubierto de una mezcla de platino e iridio. La distancia cátodo-ánodo es de 5,5 mm.

20 El compartimiento anódico se alimenta por salmuera (solución acuosa de NaCl) saturada y el compartimiento catódico por agua pura.

Se procede a la electrolisis a 85°C con una densidad de corriente de 25 A/dm^2 .

25 Una vez alcanzado el equilibrio, la diferencia de potencial entre el cátodo y un ánodo es de aproximadamente 4,1 voltios, la concentración de sosa en el compartimiento catódico es de 360 g/l, la concentración de cloruro de sodio en el compartimiento anódico es de 260 g/litro, la concentración de iones cloruro en el compartimiento

1 catódico es de aproximadamente 400 ppm (partes por millón),
con respecto a la sosa.

5 El rendimiento eléctrico en sosa es de 50% (este rendimiento se llama también eficacia de corriente; un
rendimiento de 100% es un rendimiento tal que un Faraday
produce 1 mol de sosa).

EJEMPLO 10

10 Se prepara una hoja de amianto y de politetra-
fluoroetileno como en los ejemplos 1-8 hasta cortadura de
una muestra. En el ejemplo presente esta hoja se corta se-
guidamente en formato de 15 x 15 (cm).

Preparación de la membrana

15 Con objeto de poder tratar esta película por el
baño de impregnación solamente sobre una sola cara, esta
película se fija previamente contra una película de poli-
éster, asegurando una junta de silicona la estanqueidad
entre las dos películas en su periferia. El conjunto se
sumerge durante 30 minutos en 300 cm³ de una mezcla de
20 ácido metacrílico/etilbenceno/divinilbenceno/peróxido de
benzoilo en proporciones ponderales respectivas 100/20/20/6.

La película impregnada se saca entonces del ba-
ño de impregnación; se desprende de su soporte poliéster.
El contenido de monómeros introducidos en la membrana es
de 17% en peso.

25 Se sumerge entonces esta película impregnada du-
rante 1 hora en una solución acuosa saturada de sulfato de
sodio a 90°C y después durante 30 minutos en agua hirvien-
te. Se seca finalmente durante 15 horas en aire a 90°C.

30 Después se recomienza una segunda vez esta serie
de operaciones: fijación contra un soporte de poliéster/

1 inmersión en un baño de monómeros/polimerización de los monómeros por inmersión en medios acuosos calientes.

5 La película así tratada se sumerge durante 5 días en una solución acuosa de ácido acético al 25% en peso y poniendo cada día una solución nueva. El quinto día, el tratamiento de inmersión se efectúa a presión absoluta reducida de 100 mm de Hg volviendo a poner bajo presión atmosférica una vez por hora.

10 La membrana cambiadora de iones así obtenida se acondiciona antes de utilización durante 100 horas en una solución acuosa que contiene 200 g/l de sosa (NaOH), 5 g/l de NaClO_3 , 1 g/l de NaClO .

15 Esta membrana presenta una resistencia de sustitución de 2,7 ohmios. cm^2 y una permeabilidad a los iones hidroxilo de $4,5 \times 10^{-4}$ cm/min.

EJEMPLO 11 a 13

20 Se prepara una suspensión de fibras a partir de:
-100 g de amianto (1/3 de fibras de una longitud comprendida entre 1 y 3 cm; 2/3 de fibras de una longitud comprendida entre 0,2 y 1 cm).

-3330 g de agua

-1,5 g de dioctilsulfosuccinato de sodio en solución al 75% en peso en alcohol.

25 Se agita para homogeneizar y después se añaden 30 g de politetrafluoroetileno en forma de una emulsión al 60% de extracto seco.

Se prosigue la agitación de modo que se obtenga una mezcla muy íntima.

30 Se filtra esta emulsión sobre una tela de amianto cuadrada de 14 cm de lado hasta retener 23 g de materia

1 seca sobre esta tela filtrante. La materia filtrada se con-
serva con su filtro. Se seca el conjunto 24 horas a 150°C,
después 10 minutos a 300°C, y después 10 minutos a 350°C.

5 El espesor final de la película microporosa es
2 mm.

Preparación de la membrana

La película anteriormente preparada se sumerge
en una mezcla de ácido metacrílico/divinilbenceno/peróxi-
do de benzoilo durante 30 minutos a temperatura ambiente
10 y bajo vacío (presión absoluta reducida a 100 mm de Hg;
se suprime el vacío cada 5 minutos y después se vuelve a
poner en acción inmediatamente).

La distinción entre los tres ejemplos 2 a 4 pro-
viene de las proporciones respectivas de ácido metacríli-
co, de divinilbenceno y de peróxido de benzoilo. Estas
15 proporciones ponderales respectivas son 100/40/4 para el
ejemplo 2, 100/40/6 para el ejemplo 3, 100/60/6 para el
ejemplo 4.

La película impregnada se saca de su baño de
20 impregnación, se seca y después se sumerge durante 90 mi-
nutos en una solución acuosa a 90°C saturada de NaCl. Se
termina por una inmersión de 30 mn en agua hirviente.

Seguidamente las membranas son acondicionadas
por una mezcla de NaOH/NaClO₃/NaClO como en el ejemplo 1
25 y después son utilizadas en una operación de electrolisis
a 80°C bajo 25 A/dm² (densidad de corriente eléctrica).
El anolito es una solución acuosa de NaCl (3,7 M) y de
NaOH (9N), manteniéndose constantes estas concentraciones
a todo lo largo de la electrolisis por las adiciones ade-
30 cuadas.

1 El catolito es inicialmente una solución acuosa de NaOH de 3 moles/l; cuando la concentración llega a 9 moles/litro se mantiene en este valor por un aporte de agua y un trasiego adecuado. La membrana del Ejemplo 13 ha funcionado 2000 horas sin modificación notable de los rendimientos.

5 Se proporcionan a continuación los resultados observados en el equilibrio es decir, cuando la concentración en sosa de catolito ha alcanzado el valor de 9N.

10

EJEMPLO	TENSION EN VOLTIOS ENTRE ELECTRODOS	CONCENTRACION DE IONES CLORURO EN EL CATOLITO, EXPRESADA EN mg/l	RENDIMIENTO ELECTRICO EN %
11	4,1	20	64
12	3,95	20	60
13	4,9	10	71

15

En el ejemplo 13, el rendimiento eléctrico era de 80% cuando la concentración de sosa en el catolito era de 3N.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1^a.— Un procedimiento de preparación de membranas cambiadoras de iones, caracterizado porque una hoja a base de fluorocolefina y amianto se sumerge en un baño que contiene ácido acrílico y/o metacrílico y uno o varios monómeros no iónicos, después se retira de este baño y luego se somete a condiciones en que se produce la polimerización de los monómeros.

2^a.— Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el baño de impregnación es una solución de los monómeros que comprende un iniciador de polimerización de tipo generador de radicales libres, siendo la concentración de esta solución eventualmente superior a 50% en peso, de preferencia superior a 70%.

3^a.— Un procedimiento según la reivindicación 1^a, siendo las membranas cambiadoras de iones utilizables en especial en el campo de la electrolisis, caracterizado porque una hoja que comprende una polifluorocolefina y fibras de amianto se impregna de una solución que comprende ácido acrílico y/o metacrílico y por lo menos otro monómero no iónico provisto de al menos un grupo $>C=CH_2$, porque después se retira esta película de su contacto con

1 - el baño de impregnación y porque se procede a la fotopolimerización de los monómeros impregnados en esta película.

5 4^a. - Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque una hoja que comprende una polifluoroolefina, fibras de amianto y un agente porógeno mineral se sumerge en una solución ácida que asegura la eliminación del agente porógeno, luego se impregna con una solución que comprende ácido acrílico y/o metacrílico y al menos otro monómero no iónico provisto de, por lo menos, un grupo $>C = CH_2$, después se retira esta película de su contacto con el baño de impregnación y se procede a la polimerización de los monómeros impregnados en esta película.

15 5^a. - Un procedimiento según las reivindicaciones 1^a, 2^a ó 3^a, caracterizado porque una hoja que comprende una polifluoroolefina, fibras de amianto y un agente porógeno mineral se impregna de una solución que comprende ácido acrílico y/o metacrílico y por lo menos otro monómero no iónico provisto de al menos un grupo $>C = CH_2$, después se retira esta película de su contacto con el baño de impregnación, se procede a la polimerización de los monómeros impregnados en esta película y se elimina seguidamente el agente porógeno mineral.

25 6^a. - Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1^a a 5^a, caracterizado porque la polifluoroolefina es un homo- o copolímero de tetrafluoroetileno o de perfluoropropileno y porque el monómero no iónico es estireno u o-, m- ó p-metilestireno o etilestireno, u o- ó p-fluoroestireno o α -metilestireno o divinilbenceno.

30 7^a. - Un procedimiento según una de las reivin

1 dicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque, como monómero
no iónico, se utiliza a la vez un monómero no iónico eti-
lénicamente mono insaturado y un monómero no iónico eti-
lénicamente oligo-insaturado, estando comprendida la pro-
5 porción numérica de estos dos tipos de monómeros entre 0,1
y 10, de preferencia entre 0,4 y 3,5.

8^a.- Un procedimiento según una de las rei-
vindicações 1^a a 6^a, caracterizado porque la propor-
ción en peso del conjunto de polifluorocolefina + amianto
10 con respecto al conjunto de la membrana está comprendida
entre 20 y 60% y/o porque la proporción en peso de ácidos
acrílico y/o metacrílico polimerizados con respecto al
conjunto de los monómeros (polimerizados) acrílico y no
iónico está comprendida entre 10 y 80%.

9^a.- Un procedimiento según la reivindica-
ción 8^a, caracterizado porque la primera proporción men-
cionada en la reivindicación 8^a está comprendida entre
25 y 40% y/o porque la segunda proporción mencionada en
la reivindicación está comprendida entre 30 y 70%.

10^a.- Un procedimiento de preparación de mem-
branas cambiadoras de iones.

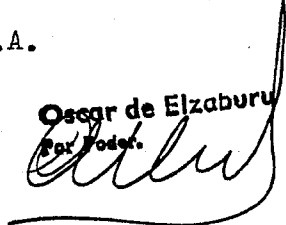
Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticuatro hojas
25 escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24. SET. 1979

P.A.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



30

18099

JL/.