(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 402 438**

(51) Int. Cl.:

B01J 41/14	(2006.01)	***C08G 59/14***	(2006.01)
C08G 59/32	(2006.01)	***C08G 59/68***	(2006.01)
C08G 59/54	(2006.01)	***C08J 5/22***	(2006.01)
C08F 120/56	(2006.01)		
B01J 41/12	(2006.01)		
C08F 120/58	(2006.01)		
C08F 120/60	(2006.01)		
C08F 220/56	(2006.01)		
C08F 220/58	(2006.01)		
C08F 220/60	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2008** **E 08861997 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2013** **EP 2225036**

(54) Título: **Polímeros de intercambio aniónico, procedimientos para su fabricación y materiales preparados a partir de los mismos**

(30) Prioridad:

18.12.2007 US 958653

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2013

(73) Titular/es:

GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US

(72) Inventor/es:

MACDONALD, RUSSELL, JAMES y
PETERS, JACK

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 402 438 T3

DESCRIPCIÓN

Polímeros de intercambio aniónico, procedimientos para su fabricación y materiales preparados a partir de los mismos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a polímeros de intercambio iónico y más particularmente, a polímeros y materiales de intercambio aniónico.

Antecedentes de la invención

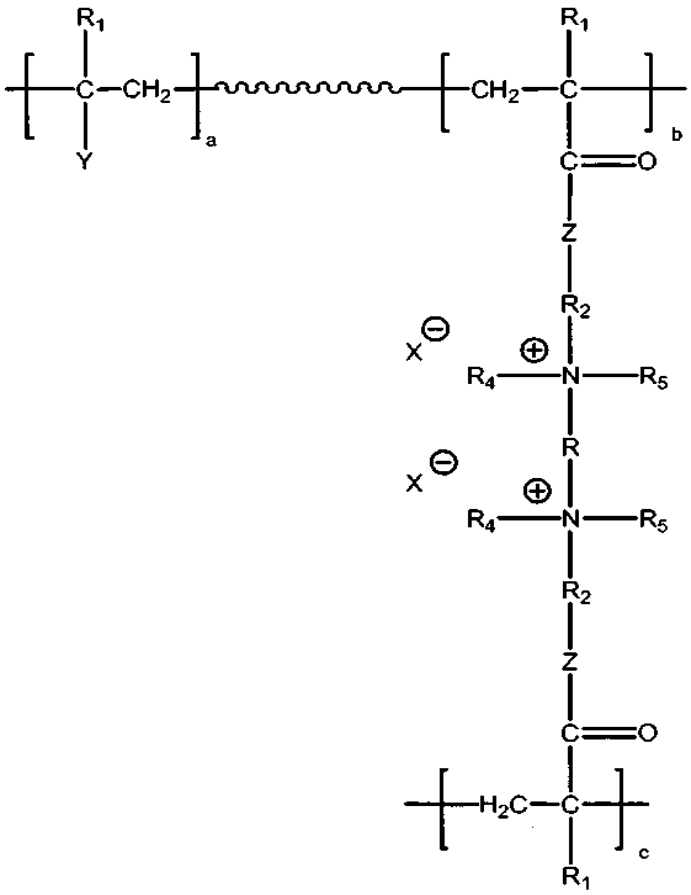
Los materiales de intercambio iónico se emplean habitualmente para tratar y retirar componentes ionizables de fluidos para una diversidad de aplicaciones. Los lechos de flujo continuo o los dispositivos de flujo continuo para el tratamiento de fluidos pueden emplear materiales o componentes de intercambio en forma de granos, tejidos o membranas. La funcionalidad de intercambio iónico opera de modo que transporta un tipo de ion a través del material en un campo eléctrico, mientras que bloquea básicamente o eficazmente la mayoría de los iones de la polaridad opuesta. Los polímeros y materiales de intercambio aniónico portan grupos catiónicos, que repelen a los cationes y son selectivos para los aniones.

Los polímeros de intercambio aniónico se pueden preparar a partir de aminas terciarias, que se cuaternarizan para proporcionar funcionalidad aniónica. Los compuestos de amonio cuaternario se reticulan y polimerizan para formar polímeros de intercambio aniónico. Los procedimientos típicos para fabricar polímeros de intercambio aniónico requieren el uso de haluros de alquilo para cuaternarizar el polímero de intercambio aniónico; véase por ejemplo la patente de Estados Unidos 5 354 903.

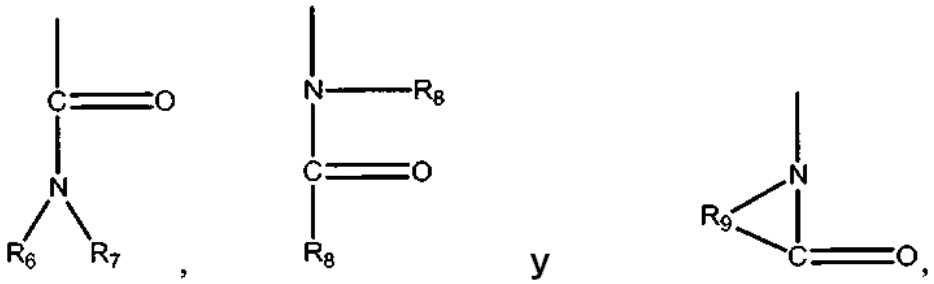
Los haluros de alquilo son caros y peligrosos de usar. Sería deseable preparar polímeros de intercambio aniónico mejorados que tengan propiedades superiores sin el uso de haluros de alquilo.

Sumario de la invención

En una realización, el polímero de intercambio aniónico tiene la fórmula:



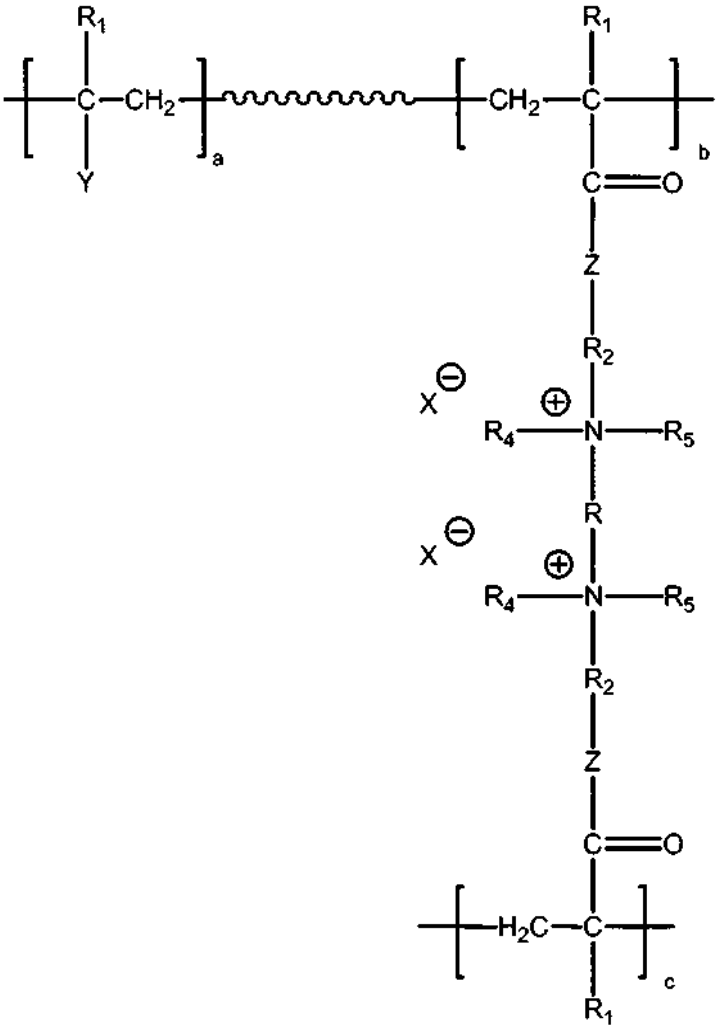
en la que R es $-[CH_2-CH(OH)]_2-W$; R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12}; a es de 0 a 0,75, b y c son cada uno independientemente, de 0,25 a 1,0; Z es oxígeno o $N-R_3$; R_2 es $-[CH_2]_n-$; R_3 es hidrógeno o $-[CH_2]_m-CH_3$; R_4 y R_5 son cada uno, independientemente, $-[CH_2]_m-CH_3$; X se selecciona entre el grupo que consiste en Cl, Br, I y acetato; W es un grupo o átomo puente; m es un número entero de 0 a 20; n es un número entero de 1 a 20; e Y se selecciona entre el grupo que consiste en



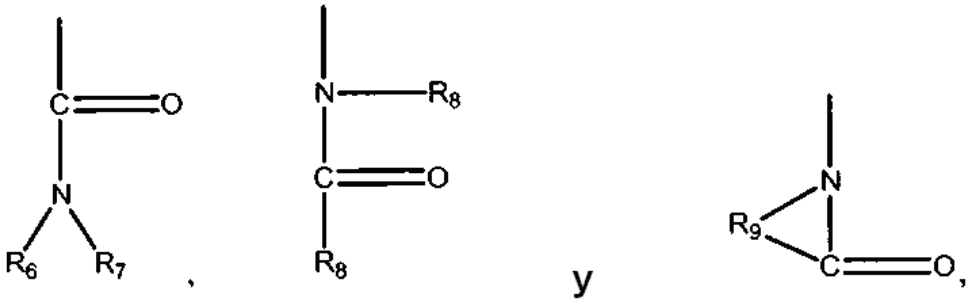
en las que R_6, R_7 y R_8 se seleccionan cada uno, independientemente, entre el grupo que consiste en hidrógeno, $-[CH_2]_q-CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$; R_9 es $-[CH_2]_p$; p es un número de 3 a 6 y q es un número de 0 a 3.

En otra realización, un procedimiento para la fabricación de un polímero de intercambio aniónico comprende hacer reaccionar una amina terciaria, un inhibidor ácido y un poliepóxido para formar un monómero de amonio cuaternario y polimerizar el monómero de amonio cuaternario en presencia de un catalizador.

En otra realización, un material de intercambio iónico comprende un polímero de intercambio aniónico que tiene la fórmula:



en la que R es $-[CH_2-CH(OH)]_2-W$; R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12}; a es de 0 a 0,75, b y c son cada uno independientemente, de 0,25 a 1,0; Z es oxígeno o $N-R_3$; R_2 es $-[CH_2]_n-$; R_3 es hidrógeno o $-[CH_2]_m-CH_3$; R_4 y R_5 son cada uno, independientemente, $-[CH_2]_m-CH_3$; X se selecciona entre el grupo que consiste en Cl, Br, I y acetato; W es un grupo o átomo puente; m es un número entero de 0 a 20; n es un número entero de 1 a 20; e Y se selecciona entre el grupo que consiste en



en las que R_6, R_7 y R_8 se seleccionan cada uno, independientemente, entre el grupo que consiste en hidrógeno, $-[CH_2]_q-CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$; R_9 es $-[CH_2]_p$; p es un número de 3 a 6 y q es un número de 0 a 3.

En otra realización, un procedimiento para la fabricación de un material de intercambio iónico comprende hacer reaccionar una amina terciaria, un inhibidor ácido y un poliepóxido para formar un monómero de amonio cuaternario y polimerizar el monómero de amonio cuaternario en presencia de un catalizador.

Las diversas realizaciones proporcionan polímeros de intercambio aniónico mejorados, procedimientos para la preparación de los polímeros de intercambio aniónico sin el uso de haluros de alquilo y para materiales que son químicamente resistentes y sin obstrucciones.

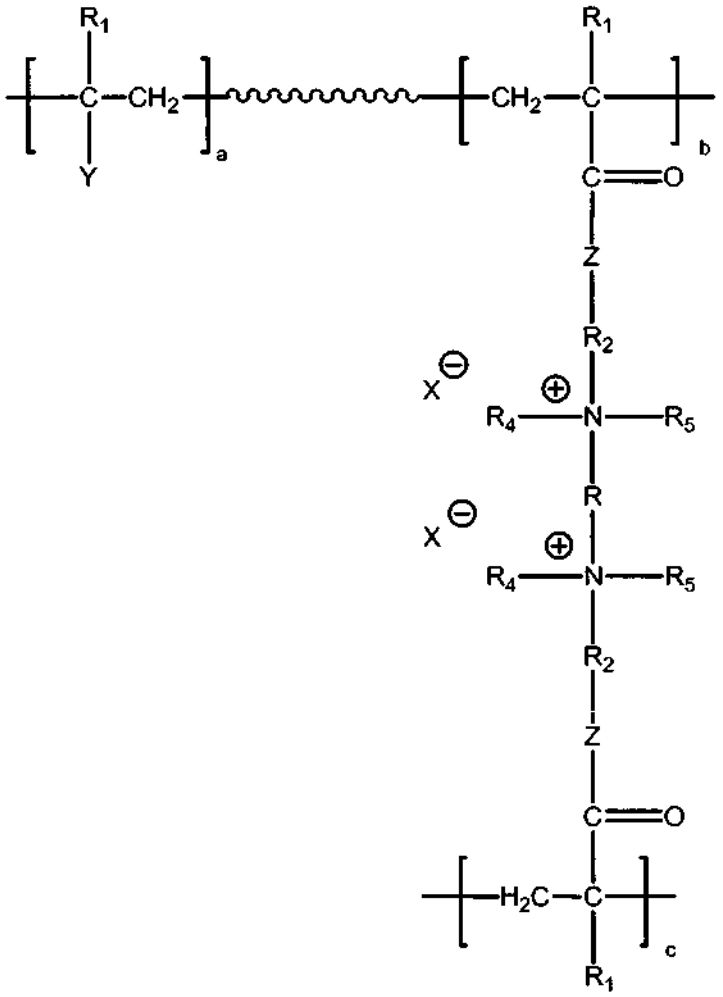
Descripción detallada de la invención

Las formas en singular "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen las referencias en plural a menos que el contexto indique claramente otra cosa. Los puntos finales de todos los intervalos que enumeran las mismas características son independientemente combinables e inclusive el punto final enumerado.

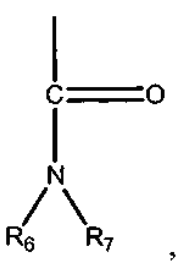
El modificador "aproximadamente" usado junto con una cantidad es inclusive el valor indicado y tiene el significado dictado por el contexto (por ejemplo, incluye los intervalos de tolerancia asociados con la medida de la cantidad particular).

"Opcional" u "opcionalmente" significa que el acontecimiento o la circunstancia descrita posteriormente puede ocurrir o no ocurrir, o que el material identificado posteriormente puede estar presente o no estar presente, y que la descripción incluye ejemplos en los que el acontecimiento o circunstancia ocurre o en los que el material está presente, y ejemplos en los que el acontecimiento o la circunstancia no ocurre o el material no está presente.

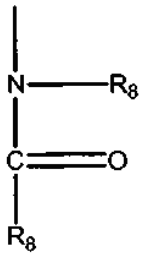
El polímero de intercambio aniónico contiene grupos catiónicos. En una realización, un polímero de intercambio aniónico tiene la fórmula:



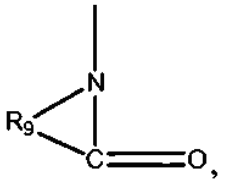
en la que R es $-[CH_2-CH(OH)]_2-W$; R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12}; a es de 0 a 0,75, b y c son cada uno independientemente, de 0,25 a 1,0; Z es oxígeno o $N-R_3$; R_2 es $-[CH_2]_n-$; R_3 es hidrógeno o $-[CH_2]_m-CH_3$; R_4 y R_5 son cada uno, independientemente, $-[CH_2]_m-CH_3$; X se selecciona entre el grupo que consiste en Cl, Br, I y acetato; W es un grupo o átomo puente; m es un número entero de 0 a 20; n es un número entero de 1 a 20; e Y se selecciona entre el grupo que consiste en



,



y



,

en las que R_6, R_7 y R_8 se seleccionan cada uno, independientemente, entre el grupo que consiste en hidrógeno, $-[CH_2]_q-CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$; R_9 es $-[CH_2]_p$; p es un número de 3 a 6 y q es un número de 0 a 3.

En una realización, R_1 es un grupo alquilo C_1-C_6. En otra realización, R_1 es metilo, etilo, propilo, butilo o isobutilo.

En una realización, a es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,50. En otra realización, b es de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 0,75. En otra realización, c es de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 0,75.

En una realización, Z es amoniaco, trimetilamoniaco o trietilamoniaco.

W es un grupo o átomo puente. En una realización, W es un grupo hidrocarburo, un grupo inorgánico o un átomo inorgánico. En una realización, W es un grupo alquilo C_1-C_{30}, un grupo alquil C_1-C_{30} éter, un grupo aromático C_6-C_{30}, un grupo aromático C_6-C_{30} éter o un siloxano. En otra realización, W es un grupo alquilo C_1-C_6, un grupo alquil C_1-C_6 éter, un grupo aromático C_6-C_{10} o un grupo aromático C_6-C_{10} éter. En otra realización, W es metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, fenilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato, bisfenol A, dietilenglicol, resorcinol, ciclohexanodimetanol, poli(dimetilsiloxano), diisocianato de 2,6-tolileno, 1,3-butadieno o diciclopentadieno.

En una realización, m es un número entero de 0 a 10, que incluye de 0 a 5. En otra realización, n es un número entero de 1 a 10, que incluye de 1 a 5.

En otra realización, un procedimiento para fabricar un polímero de intercambio aniónico comprende hacer reaccionar una amina terciaria, un inhibidor ácido y un poliepóxido para formar un monómero de amonio cuaternario y polimerizar el monómero de amonio cuaternario en presencia de un catalizador.

La amina terciaria puede ser una amina terciaria etilénica. En una realización, la amina terciaria etilénica se selecciona entre el grupo que consiste en dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA), dimetilaminopropilacrilamida (DMAPAA), dietilaminopropilmetacrilamida (DEAPMA), metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA) y las mezclas de las mismas. En otra realización, el monómero de amina terciaria etilénica es DMAPMA.

El poliepóxido puede ser cualquier tipo de poliepóxido que tenga al menos dos grupos epóxido. En una realización, el poliepóxido es un diglicidil éter o un triglicidil éter. Los diglicidil éteres incluyen, pero no se limitan a, diglicidil éter de dietilenglicol, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de diglicidilo, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol A bromado, diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, 1,4-butanodiil diglicidil éter, diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol, diglicidil éter de glicerol, diglicidil éter de resorcinol, bis[4-(glicidiloxi)fenil]metano, diglicidil éter de propoxilato de bisfenol A, éster de diglicidilo de ácido dimérico, diglicidil éter de etilenglicol, diglicidil éter de neopentilglicol bromado, poli(dimetilsiloxano) terminado en diglicidil éter, diglicidil éter de poli(etilenglicol), diglicidil éter de poli(propilenglicol), glicidil éter 1,2,3-propanotriol y diglicidil éter de 1,3-butanodiol. Los triglicidil éteres incluyen, pero no se limitan a, isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), triglicidil éter de trimetilolpropano, triglicidil éter de tris(4-hidroxifenil)metano diisocianato de 2,6-tolileno, triglicidil éter de tris(4-hidroxifenil)metano, triglicidil éter de propoxilato de glicerol y triglicidil éter de trimetiloletano.

En otra realización, el poliepóxido es un diepóxido. Los diepóxidos incluyen, pero no se limitan a, diepóxido de 1,3-butadieno, diepóxido de 1,3-butadieno, dióxido de diciclopentadieno, cis,cis-11,12;14,15-diepoxieicosanoato de metilo.

El epóxido cuaternariza la amina terciaria para formar el monómero de amonio cuaternario. El monómero de amonio cuaternario también está reticulado con el epóxido para formar el monómero insoluble en agua. Sin reticulación, los polímeros se disolverían en agua y serían ineficaces para su uso en los materiales de intercambio iónico. En una realización, el monómero está altamente reticulado. En otra realización, el polímero está reticulado en el intervalo de aproximadamente un 50 a aproximadamente un 100 por ciento. En otra realización, el polímero está completamente reticulado.

La polimerización del monómero de amonio cuaternario para formar el polímero de intercambio aniónico se puede producir de forma simultánea a la reacción para cuaternarizar y reticular la amina terciaria. La reacción de la amina terciaria y el poliepóxido y la reacción de polimerización se pueden realizar por calentamiento de los reactivos y los monómeros a una temperatura adecuada y durante un tiempo suficiente para cuaternarizar y reticular la amina terciaria y para polimerizar el monómero de amonio cuaternario. En una realización, el intervalo de temperatura es de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 150 °C. En otra realización, el intervalo de temperatura es de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 110 °C y en otra realización, el intervalo de temperatura es de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 100 °C. En una realización, el tiempo de reacción es de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas. En otra realización, el tiempo de reacción es de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 1 hora. En otra realización, el tiempo de reacción es de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 45 minutos.

La cuaternarización se realiza en presencia de un inhibidor ácido, que controla la autopolimerización del poliepóxido. El inhibidor ácido previene que el poliepóxido se autopolimerice mediante la inactivación de la reacción. La cantidad de inactivación se controla mediante la cantidad de inhibidor ácido usado en la reacción. El inhibidor ácido puede ser cualquier tipo de ácido. En una realización, el inhibidor ácido es un ácido mineral. En otra realización, el inhibidor ácido incluye, pero no se limita a, ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico. El inhibidor ácido se añade en cualquier cantidad adecuada para inactivar al poliepóxido. En una realización, el inhibidor ácido está presente en una cantidad de aproximadamente un 75 por ciento en peso molar a aproximadamente un 125 por ciento en peso molar, en base al peso molar de la amina terciaria. En otra realización, el inhibidor ácido está presente en una cantidad de aproximadamente un 75 por ciento en peso molar a aproximadamente un 100 por ciento en peso molar, en base al peso molar de la amina terciaria.

El polímero de intercambio aniónico se puede sintetizar usando un amplio intervalo de proporciones de la amina terciaria con respecto al poliepóxido. En una realización, la proporción es de aproximadamente 0,3 a

aproximadamente 1,5 moles de la amina terciaria con respecto a cada mol equivalente del poliepóxido. En otra realización, la proporción es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0 moles del monómero de amina terciaria por mol equivalente del poliepóxido.

Se añade un catalizador para ayudar a la polimerización. Los catalizadores se pueden activar espontáneamente o se pueden activar por calentamiento, radiación electromagnética, radiación de rayo electrónico o mediante promotores químicos. El catalizador se puede añadir en cualquier cantidad adecuada para ayudar a la polimerización. En una realización, el catalizador está en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 5,0 por ciento en peso de la mezcla de reacción.

El catalizador puede ser cualquier tipo de catalizador adecuado para polimerizar el monómero de amonio cuaternario. En una realización, el catalizador es un peróxido. Los peróxidos incluyen, pero no se limitan a, peróxido de metil etil cetona y peróxido de dibenzoílo. En otra realización, el catalizador es un iniciador de azo soluble en agua o en aceite. El iniciador de azo incluye, pero no se limita a, dihidrocloruro de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina), dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamidina), hidrato de 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metilpropionamidina], 2,2'-azobis {2-[1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida] y 2,2'-azobis(2-metilpropionato) de dimetilo.

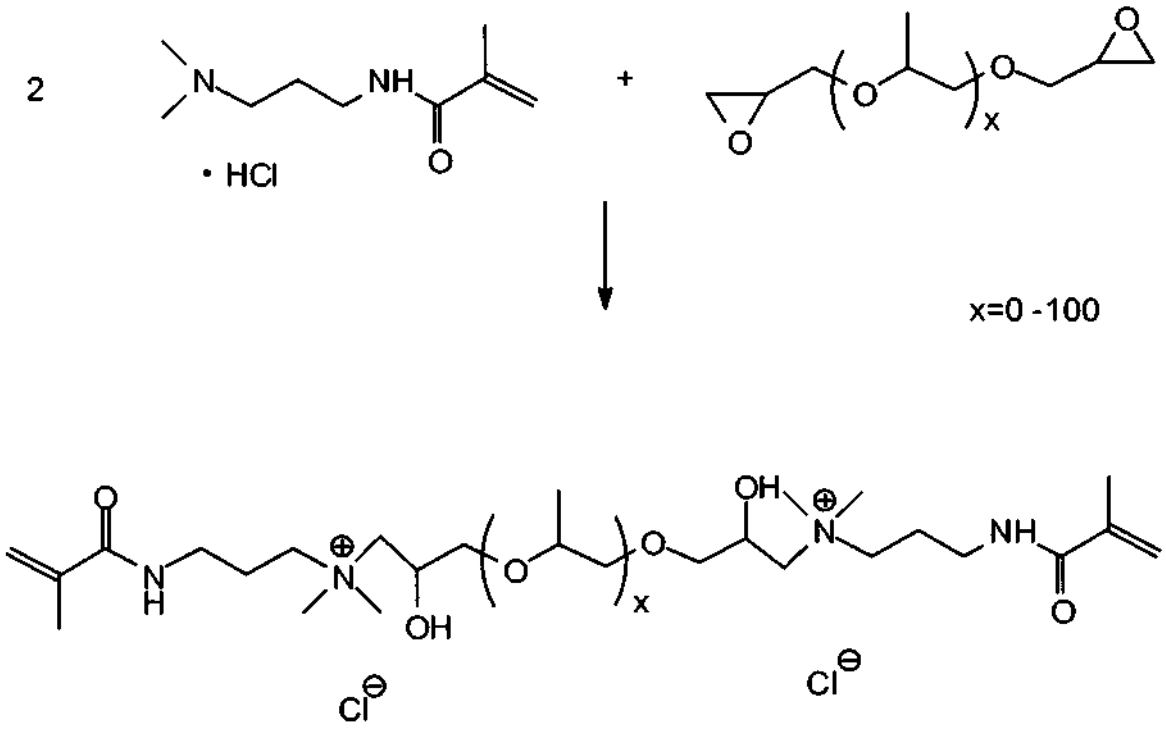
El término "promotores químicos" como se usa en el presente documento se refiere a una sustancia que aumenta la velocidad de polimerización bien por sí misma o bien en combinación con otro catalizador. Por ejemplo, el peróxido de metil etil cetona puede funcionar como catalizador por sí mismo, pero su velocidad de iniciación se puede aumentar enormemente con pequeñas cantidades de promotores químicos de sales de metales de transición, tales como, por ejemplo, naftenato de cobalto. De forma similar, el peróxido de dibenzoílo puede funcionar como catalizador por sí mismo, pero su acción se acelera mediante un promotor químico de dimetilanilina. Los agentes de polimerización de radiación UV pueden hacerse más eficaces en presencia de promotores químicos, que son fotoiniciadores o compuestos químicos que generan radicales libres. Los ejemplos no limitantes de promotores químicos de fotoiniciación incluyen benzofenona, bencilo, antraquinona, eosina y azul de metileno.

En una realización, los componentes se combinan en presencia de un disolvente. Cualquier disolvente es adecuado para su uso en esta realización, mientras que el disolvente no sea autopolimerizable y los componentes sean solubles en el mismo. Los disolventes adecuados en esta realización incluyen, pero no se limitan, agua, polietilenglicoles, dimetilsulfóxido, 2-pirrolidona, y N-metil pirrolidona y las mezclas de los mismos.

La cantidad de disolvente se añade en cualquier cantidad adecuada para solubilizar los componentes. En una realización, la cantidad de disolvente es de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 90 por ciento en peso en base al peso total de la mezcla de reacción. En otra realización, la cantidad de disolvente es de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 70 por ciento en peso en base al peso total de la mezcla de reacción. En otra realización, la cantidad de disolvente es de aproximadamente un 25 a aproximadamente un 50 por ciento en peso en base al peso total de la mezcla de reacción.

Los componentes se combinan y reaccionan de cualquier forma convencional. El orden de adición no es crítico y los componentes se pueden añadir en cualquier orden.

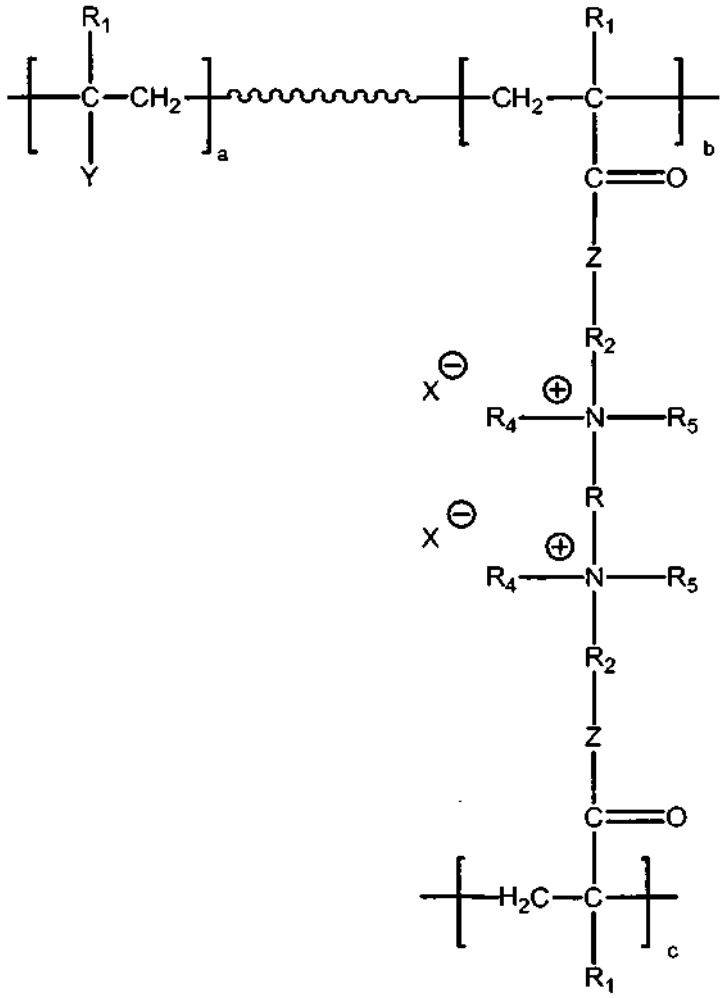
A continuación se muestra un ejemplo de una reacción que forma un monómero de amonio cuaternario por reacción de DMAPMA con un poliepóxido y ácido clorhídrico (HCl):



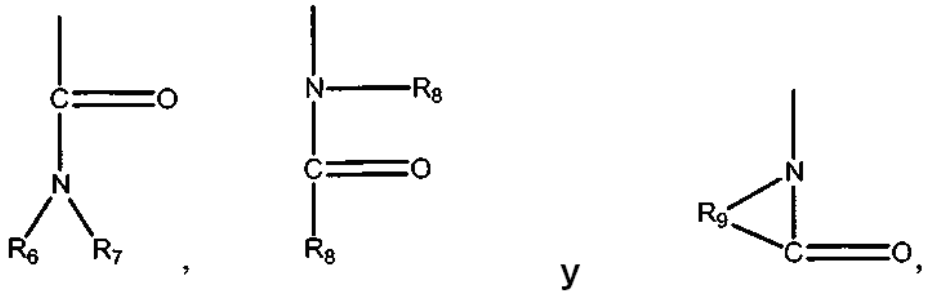
Además, se pueden añadir otros monómeros etilénicos a la mezcla de polimerización para aumentar o disminuir la capacidad de intercambio iónico del polímero de intercambio iónico resultante. Los ejemplos de monómeros etilénicos que disminuyen la capacidad de intercambio iónico incluyen, pero no se limitan a, metacrilamina, N-metilmetacrilamida, N-vinil pirrolidinona y N-vinil caprolactama. Los ejemplos de monómeros etilénicos que aumentan la capacidad de intercambio iónico incluyen, pero no se limitan a, cloruro de metacrilamidopropil trimetilamonio (MAPTAC) y cloruro de metacrilato de trimetilamonioetilo (TMAEMC).

Estos monómeros etilénicos se pueden añadir a la mezcla de reacción con los otros reactivos y se pueden añadir en cualquier orden con los reactivos. Los monómeros etilénicos se pueden añadir en cualquier cantidad adecuada para influir en la capacidad de intercambio iónico del polímero de intercambio iónico. En una realización, el monómero etilénico se añade en una cantidad de aproximadamente 0 a aproximadamente un 50 por ciento molar de la amina terciaria. En otra realización, el monómero etilénico se puede añadir una cantidad de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 40 por ciento molar de la amina terciaria. En otra realización, el monómero etilénico se puede añadir en una cantidad de aproximadamente un 20 a aproximadamente un 40 por ciento molar de la amina terciaria.

El polímero de intercambio aniónico se puede usar para formar materiales de intercambio iónico. En una realización, un material de intercambio iónico comprende un polímero de intercambio aniónico que tiene la fórmula:



en la que R es $-[CH_2-CH(OH)]_2-W$; R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12}; a es de aproximadamente 0 a aproximadamente 0,75, b y c son cada uno independientemente, de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1,0; Z es oxígeno o $N-R_3$; R_2 es $-[CH_2]_n-$; R_3 es hidrógeno o $-[CH_2]_m-CH_3$; R_4 y R_5 son cada uno, independientemente, $-[CH_2]_m-CH_3$; X se selecciona entre el grupo que consiste en Cl, Br, I y acetato; W es un grupo o átomo puente; m es un número entero de 0 a 20; n es un número entero de 1 a 20; e Y se selecciona entre el grupo que consiste en



en las que R_6, R_7 y R_8 se seleccionan cada uno, independientemente, entre el grupo que consiste en hidrógeno, $-[CH_2]_q-CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$; R_9 es $-[CH_2]_p$; p es un número de 3 a 6 y q es un número de 0 a 3.

En una realización, R_1 es un grupo alquilo C_1-C_6. En otra realización, R_1 es metilo, etilo, propilo, butilo o isobutilo.

En una realización, a es de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 0,50. En otra realización, b es de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 0,75. En otra realización, c es de aproximadamente 0,50 a aproximadamente 0,75.

En una realización, Z es amoniaco, trimetilamoniaco o trietilamoniaco.

W es un grupo o átomo puente. En una realización, W es un grupo hidrocarburo, un grupo inorgánico o un átomo inorgánico. En una realización, W es un grupo alquilo C_1-C_{30}, un grupo alquil C_1-C_{30} éter, un grupo aromático C_6-C_{30}, un grupo aromático C_6-C_{30} éter o un siloxano. En otra realización, W es un grupo alquilo C_1-C_6, un grupo alquil C_1-C_6 éter, un grupo aromático C_6-C_{10} o un grupo aromático C_6-C_{10} éter. En otra realización, W es metilo, etilo, propilo, butilo, isobutilo, fenilo, 1,2-ciclohexanodicarboxilato, bisfenol A, dietilenglicol, resorcinol, ciclohexanodimetanol, poli(dimetilsiloxano), diisocianato de 2,6-tolileno, 1,3-butadieno o diciclopentadieno.

En una realización, m es un número entero de 0 a 10, que incluye de 0 a 5. En otra realización, n es un número entero de 1 a 10, que incluye de 1 a 5.

En una realización, el material de intercambio iónico puede ser perlas de resina de intercambio aniónico o una membrana de intercambio aniónico.

En otra realización, un procedimiento para la fabricación de un material de intercambio iónico comprende hacer reaccionar una amina terciaria, un inhibidor ácido y un poliepóxido para formar un monómero de amonio cuaternario y polimerizar el monómero de amonio cuaternario en presencia de un catalizador.

Una membrana de intercambio aniónico se puede formar mediante cualquier procedimiento conocido la técnica. En una realización, la membrana se forma por refuerzo de un tejido con el polímero de intercambio aniónico. Se puede aplicar una mezcla líquida de los reactivos al tejido por vertido de la mezcla líquida de monómero sobre el tejido o por remojo del tejido en la mezcla líquida usando piezas de tejido individuales, piezas de tejido múltiples dispuestas en pilas o con tejido a partir de un rodillo en un proceso continuo. Cuando se aplica calor, se producirá la reacción entre los reactivos y la polimerización para formar una membrana de intercambio aniónico reticulada soportada en un tejido.

En otra realización, la membrana se forma embebiendo una película porosa de plástico, tal como polietileno, polipropileno o Teflon®, en el polímero de intercambio aniónico. Se puede aplicar una mezcla líquida de los reactivos a la película porosa de plástico por vertido de la mezcla líquida de monómero sobre la película porosa de plástico o por remojo de la película porosa de plástico en la mezcla líquida. Cuando se aplica calor, se producirá la reacción entre los reactivos y la polimerización para formar una membrana de intercambio aniónico reticulada soportada en una película porosa de plástico.

Los monómeros de intercambio aniónico también se pueden polimerizar en una masa sólida, y procesar y pulverizar en partículas pequeñas. Las partículas pequeñas se pueden mezclar a continuación en una extrusora y calentar con un plástico fundido, tal como polietileno o polipropileno. El plástico y la mezcla de intercambio iónico se pueden extruir a continuación en láminas delgadas de membranas de intercambio iónico.

Las perlas de resina de intercambio se pueden producir por suspensión de la mezcla de los reactivos en un medio orgánico no miscible en agua y calentamiento para formar las perlas de intercambio iónico. Cuando se aplica calor, se producirá la reacción entre los reactivos y la polimerización. Las perlas también se pueden producir mediante un mecanismo vibratorio de pulverización.

Para que los expertos en la materia sean capaces de poner en práctica mejor la presente divulgación, se ofrecen los siguientes ejemplos a modo de ilustración y no a modo de limitación.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se mezclaron DMAPMA (30,6 g, 0,18 mol), ácido clorhídrico (15,4 g, 0,16 mol), glicidil éter de 1,2,3-propanotriol (GE100) (23,6 g, 0,09 mol) y 28,0 g de agua y se agitaron durante una hora. Se añadieron 1,4 g de un catalizador, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina) suministrado por Wako Chemicals USA, Dallas, Tex. (VA044), y la mezcla se extendió sobre tela acrílica entre dos láminas de Mylar y se intercaló entre placas de vidrio. El ensamblaje resultante se calentó a 85 °C durante 30 minutos. La estructura interlaminar se separó y la membrana de intercambio aniónico resultante se puso en agua.

Se obtuvieron las siguientes propiedades de la membrana:

Cap (meq/g) = 2,67
Contenido de agua (%) = 43,8
Resistividad (ohm-cm^2) = 11,1
Espesor (cm) = 0,063

La capacidad de intercambio iónico se expresó como equivalentes miligramo por gramo de resina de intercambio aniónico seca en forma de nitrato (es decir, sin incluir el tejido). El contenido de agua se expresó como un porcentaje en peso de la resina de intercambio aniónico húmeda en forma de nitrato (es decir, sin incluir el tejido). La resistencia de área de un centímetro cuadrado de membrana en forma de cloruro se midió en NaCl 0,01 N a 1000 Hz.

Ejemplo 2

Se mezclaron DMAPMA (30,6 g, 0,18 mol), ácido clorhídrico (15,4 g, 0,16 mol), glicidil éter de 1,2,3-propanotriol (GE100) (23,6 g, 0,09 mol), N-Vinil caprolactama (9,4 g, 0,068 mol) y 28,0 g de agua y se agitaron durante una hora. Se añadieron 1,4 g de un catalizador, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramidina) suministrado por Wako Chemicals USA, Dallas, Tex. (VA044), y la mezcla se extendió sobre tela acrílica entre dos láminas de Mylar y se intercaló entre placas de vidrio. El ensamblaje resultante se calentó a 85 °C durante 30 minutos. La estructura interlaminar se separó y la membrana de intercambio aniónico resultante se puso en agua.

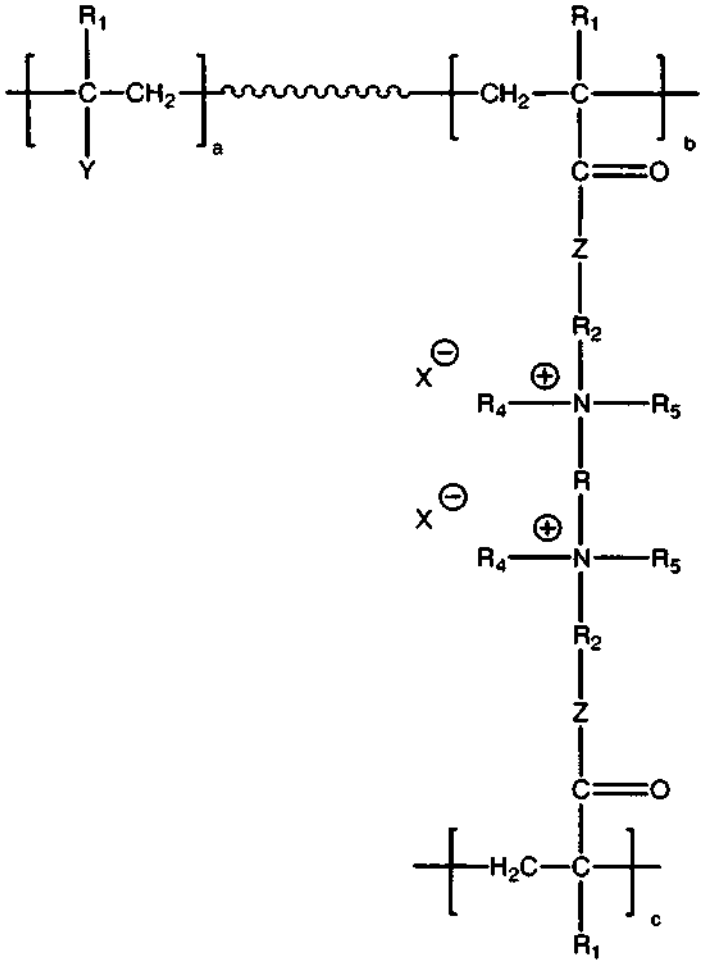
Se obtuvieron las siguientes propiedades de la membrana:

Cap (meq/g) = 2,35
Contenido de agua (%) = 42,9
Resistividad (ohm-cm^2) = 15,4
Espesor (cm) = 0,067

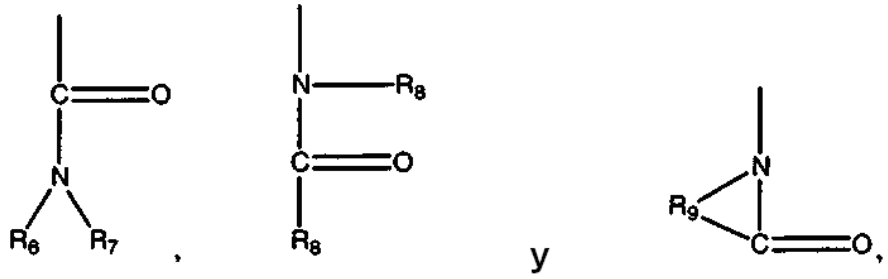
La capacidad de intercambio iónico se expresó como equivalentes miligramo por gramo de resina de intercambio aniónico seca en forma de nitrato (es decir, sin incluir el tejido). El contenido de agua se expresó como un porcentaje en peso de la resina de intercambio aniónico húmeda en forma de nitrato (es decir, sin incluir el tejido). La resistencia de área de un centímetro cuadrado de membrana en forma de cloruro se midió en NaCl 0,01 N a 1000 Hz.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de intercambio aniónico que tiene la fórmula:



en la que R es $-[CH_2-CH(OH)]_2-W$; R_1 es hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{12}; a es de 0 a 0,75, b y c son cada uno independientemente, de 0,25 a 1,0; Z es oxígeno o $N-R_3$; R_2 es $-[CH_2]_n-$; R_3 es hidrógeno o $-[CH_2]_m-CH_3$; R_4 y R_5 son cada uno, independientemente, $-[CH_2]_m-CH_3$; X está seleccionado entre el grupo que consiste en Cl, Br, I y acetato; W es un grupo o átomo puente; m es un número entero de 0 a 20; n es un número entero de 1 a 20; e Y está seleccionado entre el grupo que consiste en



en las que R_6, R_7 y R_8 están seleccionadas cada uno, independientemente, entre el grupo que consiste en hidrógeno, $-[CH_2]_q-CH_3$ y $-CH(CH_3)_2$; R_9 es $-[CH_2]_p$; p es un número de 3 a 6 y q es un número de 0 a 3.

2. El polímero de intercambio aniónico de la reivindicación 1 en el que R_1 es metilo o etilo, W es un grupo alquilo C_1-C_{30}, un grupo alquil C_1-C_{30} éter, un grupo aromático C_6-C_{30}, un grupo aromático C_6-C_{30} éter o un siloxano, m es un número entero de 0 a 10 y n es un número entero de 1 a 10.

3. El polímero de intercambio aniónico de la reivindicación 1 en el que a es de 0,25 a 0,50.

4. Un procedimiento para la fabricación de un polímero o material de intercambio aniónico de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende hacer reaccionar una amina terciaria, un inhibidor ácido y un poliepóxido para formar un monómero de amonio cuaternario y polimerizar el monómero de amonio cuaternario en presencia de un catalizador, en el que la amina terciaria es una amina terciaria etilénica.

5. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que la amina terciaria está seleccionada entre el grupo que consiste en dimetilaminopropilmetacrilamida, dimetilaminopropilacrilamida, dietilaminopropilmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo y las mezclas de las mismas.

6. El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el monómero de amina terciaria es dimetilaminopropilmetacrilamida.

7. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el poliepóxido es un diglicidil éter o un triglicidil éter.

8. El procedimiento de la reivindicación 7 en el que el poliepóxido está seleccionado entre el grupo que consiste en diglicidil éter de dietilenglicol, 1,2-ciclohexanodicarboxilato de diglicidilo, N,N-diglicidil-4-glicidiloxianilina, diglicidil éter de bisfenol A, diglicidil éter de bisfenol A bromado, diglicidil éter de bisfenol F, diglicidil éter de 1,4-butanodiol, 1,4-butanodiil diglicidil éter, diglicidil éter de 1,4-ciclohexanodimetanol, diglicidil éter de glicerol, diglicidil éter de resorcinol, bis[4-(glicidiloxi)fenil]metano, diglicidil éter de propoxilato de bisfenol A, éster de diglicidilo de ácido dimérico, diglicidil éter de etilenglicol, diglicidil éter de neopentilglicol bromado, poli(dimetilsiloxano) terminado en diglicidil éter, diglicidil éter de poli(etilenglicol), diglicidil éter de poli(propilenglicol), glicidil éter de 1,2,3-propanotriol, diglicidil éter de 1,3-butanodiol, isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), triglicidil éter de trimetilolpropano, triglicidil éter de tris(4-hidroxifenil)metano diisocianato de 2,6-tolileno, triglicidil éter de tris(4-hidroxifenil)metano, triglicidil éter de propoxilato de glicerol y triglicidil éter de trimetiloletano.

9. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que la reacción es calentada de 40 °C a 150 °C de 1 minuto a 2 horas.

10. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que el inhibidor ácido es ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico.

11. El procedimiento de la reivindicación 4 en el que la proporción de los moles de la amina terciaria por mol equivalente del poliepóxido es de 0,3 a 1,5.

12. El procedimiento de la reivindicación 4 que comprende además añadir un monómero etilénico.

13. El procedimiento de la reivindicación 12 en el que el monómero etilénico está seleccionado entre el grupo que consiste en metacrilamina, N-metilmetacrilamida, N-vinil pirrolidinona, N-vinil caprolactama, cloruro de metacrilamidopropil trimetilamonio y cloruro de metacrilato de trimetilamonioetilo.

14. Un material de intercambio iónico que comprende un polímero de intercambio aniónico de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.