



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 365 460**

② Número de solicitud: 201000396

⑤ Int. Cl.:
B01D 71/34 (2006.01)
B01D 69/06 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **25.03.2010**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
06.10.2011

⑦ Solicitante/s: **Universidad Complutense de Madrid
Avda. Séneca, 2
28040 Madrid, ES**

⑧ Inventor/es: **Khayet Souhaimi, Mohamed y
García Payo, María del Carmen**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Membranas planas nano-estructuradas para la destilación en membranas con contacto directo.**

⑦ Resumen:

Membranas planas nano-estructuradas para la destilación en membranas con contacto directo.

La invención se refiere a membranas planas nano-estructuradas o nanofibras, poliméricas (PVDF) o copoliméricas (PVDF-co-F6PP), para la destilación con contacto directo que permiten disminuir considerablemente las pérdidas térmicas por conducción y la polarización de temperaturas y concentraciones por lo que exhiben altos flujos de permeado y disminuyen la necesidad de aporte energético en el proceso de destilación en membranas con contacto directo (DMCD).

Las membranas se fabrican utilizando la técnica *electrospinning* con disolventes de diferentes afinidades respecto al polímero o copolímero utilizado, controlando así el espesor de la membrana, el diámetro de las nano-fibras y el tamaño de "poro" de las membranas (espacio vacío entre nano-fibras).

Las membranas obtenidas pueden utilizarse en DMCD para distintos fines como tratamiento de aguas saladas, tratamiento de aguas residuales, concentración de productos farmacéuticos y alimenticios o producción de agua destilada o agua ultra-pura.

ES 2 365 460 A1

DESCRIPCIÓN

Membranas planas nano-estructuradas para la destilación en membranas con contacto directo.

5 Objeto y Campo de la invención

La invención se encuadra en el campo de fabricación de membranas para el proceso de separación destilación en membranas con contacto directo (DMCD). De forma más concreta, la invención se refiere a membranas mejoradas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y nuevas membranas del copolímero fluoruro de poli(vinilideno/hexafluoropropileno) (PVDF-co-F6PP) o (PVDF-HFP), que tienen una nano-estructura que aporta mayor hidrofobicidad, mayor rugosidad y mayor fracción de volumen vacío, así como menor conductividad térmica que las membranas planas fabricadas por inversión de fase, de fibra hueca u otras membranas comerciales.

Las membranas obtenidas pueden utilizarse en destilación en membranas con contacto directo (DMCD) para distintos fines como tratamiento de aguas saladas, tratamiento de aguas residuales, concentración de productos farmacéuticos y alimenticios o producción de agua destilada o agua ultra-pura.

Estado de la técnica

La destilación en membranas (DM) es un proceso de separación no-isotermo de evaporación/condensación en el cual la membrana utilizada es microporosa e hidrófoba con una elevada porosidad. Se utiliza mayoritariamente en aplicaciones en donde el agua es el mayor componente presente en la disolución a tratar.

La DM se distingue de otros procesos de membrana en que la membrana no es una parte activa en la separación y sirve únicamente para mantener la interfase líquido/vapor. Debido a su hidrofobicidad, el agua en fase líquida o la disolución que se va a tratar no puede penetrar en el interior de sus poros, salvo que se aplique una presión hidrostática mayor a la presión de llenado de los poros que viene indicada por el grado de hidrofobicidad de la membrana, por el tamaño de poro máximo y por la tensión superficial de la disolución a tratar. Bajo esta condición, se crea en cada extremo de poro una interfase líquido/vapor. La fuerza impulsora de este proceso es una diferencia de presiones de vapor entre ambos extremos de los poros. Esta fuerza impulsora se puede crear por varios modos:

- *Con gas de barrido*: la membrana separa la cámara por donde circula una disolución acuosa caliente de otra por donde se hace pasar un gas inerte. Los compuestos que se evaporan en la interfase caliente líquido/vapor son arrastrados por el gas y condensados fuera del módulo de la membrana.
- *Con cámara de aire*: se introduce una superficie fría dentro del módulo de la membrana en el lado del permeado para llevar a cabo el fenómeno de condensación de las moléculas que se evaporan en la interfase caliente líquido/membrana.
- *Con vacío*: la membrana separa una cámara por donde circula una disolución acuosa caliente de otra donde se hace el vacío de manera que el agua y los compuestos volátiles presentes en la disolución a tratar son arrastrados por el circuito de vacío y condensados exteriormente por medio de trampas de nitrógeno líquido.
- *Contacto directo*: la membrana separa dos disoluciones acuosas mantenidas a diferentes temperaturas. La diferencia de temperaturas y/o concentraciones entre las disoluciones induce a una diferencia de presiones de vapor entre ambos extremos de los poros, por lo que el agua y los compuestos volátiles presentes en la disolución a tratar se evaporan en la interfase líquido/vapor, pasan en fase vapor a través de los poros de la membrana y se condensan en la interfase líquido/vapor fría dentro del módulo de la membrana. Este proceso se conoce como Destilación en Membranas con Contacto Directo (DMCD).

La DMCD es la más simple y la más utilizada en la separación de solutos no volátiles del agua. Sin embargo, el proceso DMCD no está explotado a nivel industrial a pesar de demostrar ser competitivo, por ejemplo, con la ósmosis inversa en el campo de la desalinización. La principal limitación de la DMCD, en general, son las pérdidas térmicas internas que se producen a través de la propia membrana por conducción (que hace que aumente la polarización de temperaturas y, por consiguiente, disminuya el flujo de permeado) y la falta de membranas comerciales diseñadas especialmente para este proceso.

Las membranas hidrófobas disponibles en el mercado son membranas fabricadas especialmente para la microfiltración con un tamaño de poro entre 0,2 micras y 1 micra formadas por politetrafluoruro de etileno (PTFE), fluoruro de polivinilideno (PVDF) o polipropileno (PP).

Para ofrecer un rendimiento óptimo en DMCD, las membranas deben exhibir conjuntamente las siguientes características:

- Buena estabilidad térmica cuando se emplean temperaturas hasta 100°C.
- Alta presión de entrada de líquido en sus poros (LEP) a partir de la cual el líquido “moja” los poros. Esta presión disminuye al aumentar el tamaño de poro y cuando el ángulo de contacto entre el líquido y la membrana se hace más pequeño (cuanto más hidrofílica es la membrana).

ES 2 365 460 A1

- Alta permeabilidad. El flujo de permeado en DMCD es proporcional al tamaño de poro y a la porosidad y es inversamente proporcional al espesor de la membrana y a la tortuosidad de los poros.
- Tamaño de poro uniforme.
- Baja conductividad térmica, para disminuir las pérdidas internas de calor por conducción, lo cual se puede conseguir utilizando materiales de baja conductividad térmica, aumentando el espesor de la membrana o utilizando membranas de alta porosidad o fracción de volumen vacío.

Existen diferentes métodos para fabricar membranas, como (1) la sinterización, donde el material que forma la membrana es calentado y sometido a alta presión consiguiendo que las partículas se aglutinen formando pequeños “poros” entre ellas con una porosidad de hasta un 80% y radios de poro entre 0,1 μm y 10 μm ; (2) el proceso sol-gel, donde se realiza una mezcla homogénea de materiales inorgánicos a alta temperatura y después se enfría para separar las dos fases y donde se alcanzan tamaños de poro menores de 0,05 μm ; (3) el estiramiento, donde las membranas se fabrican a partir de películas poliméricas estiradas consiguiéndose porosidades de hasta un 90% y radios de poro entre 0,1 μm y 3 μm , (4) el bombardeo iónico, donde una película de material se bombardea con una fuente de iones, obteniéndose membranas con radios de poro que varían entre 0,02 μm y 10 μm con porosidades del orden del 10%, (5) deposición o recubrimiento, donde una película densa y delgada se deposita sobre un soporte obteniéndose una membrana asimétrica y (6) la inversión de fase, en la que primero se prepara una disolución polimérica disolviendo el polímero (en una proporción entre el 3 y el 25% en peso) en un disolvente, después se extiende la mezcla formando una película o un molde y, finalmente, se evapora el disolvente o se produce la difusión disolvente/coagulante, formándose la membrana. Sin embargo, la técnica de inversión de fase ha sido la más empleada en la fabricación de membranas porque su versatilidad permite la obtención de membranas de diferentes morfologías aplicables a diversos usos.

En la literatura se han descrito diferentes métodos de preparación de distintos tipos de membrana para su uso en destilación en membranas (DM). Como se ha comentado anteriormente, el PVDF ha sido uno de los materiales más empleados para la fabricación de estas membranas. Así se muestra en distintas publicaciones científicas (como “Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride membranes for membrane distillation”, Khayet *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001), 5710-5718, de los propios inventores, o “Effect of additives in the casting solution on the formation of PVDF membranes”, Fontananova *et al. Desalination* 192 (2006) 190-197) y otros documentos como la solicitud de patente EP1839730.

El copolímero fluoruro de poli(vinilideno/hexafluoropropileno) (PVDF-co-F6PP o PVDF-HFP) es un material prometedor para la preparación de membranas. En comparación con el PVDF, el PVDF-CO-F6PP es más hidrófobo, presenta mayor solubilidad, menor cristalinidad, menor temperatura de transición vítrea y mayor volumen libre debido a la incorporación de la fase amorfa de fluoropropileno (F6PP) en el bloque principal de fluoruro de vinilideno (VDF). Algunos autores han descrito también la preparación de membranas PVDF-co-F6PP para DMCD siguiendo el método de inversión de fase (“Factors affecting pore structure and performance of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) asymmetric porous membrane”, Feng *et al., Journal of Membrane Science* 277 (2006) 55-64, “Effect of additives on the fabrication of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) asymmetric microporous hollow fiber membranes”, Shi *et al. Journal of Membrane Science* 315 (2008) 195-204).

En los últimos años, la llamada “electrohilatura” o *electrospinning* ha adquirido una mayor relevancia por su sencillez y bajo coste. El uso del *electrospinning* está siendo explorado para la fabricación de membranas en numerosos campos de aplicación, como en electrónica (para supercondensadores), en biotecnología y medicina (para biosensores, ingeniería de tejidos, aparatos médicos, sistemas de liberación de fármacos,...), en energía (para células fotovoltaicas, baterías, almacenamiento de hidrógeno,...), en medioambiente (filtración y otros procesos de separación,...) y otros campos. Resulta de interés porque se obtienen membranas nano-estructuradas con mayor área superficial por unidad de masa (del orden de 1000 m^2/g) que las membranas obtenidas por inversión de fase. Estas membranas nano-estructuradas presentan otras características muy importantes e idóneas para la DMCD como una mayor fracción de volumen de vacío (porosidad) comparada con las membranas convencionales preparadas por inversión de fase, son más rugosas, más hidrófobas con ángulos de contacto del agua superiores a 125°, etc. Muchas de estas membranas preparadas por *electrospinning* también se basan en el polímero PVDF, por ejemplo, la descrita en “Electrochemical properties and cycle performance of electrospun poly(vinylidene fluoride)-based fibrous membrane electrolytes for Li-ion polymer battery”, Lee *et al. Journal of Powder Sources* 163 (2006) 41-46 o en el copolímero PVDF-HFP como se describe en las publicaciones “Polymer electrolytes based on an electrospun poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) membrane for lithium batteries”, Li *et al. Journal of Powder Sources* 167 (2007) y “Characterization and properties of P(VDF-HFP)-based fibrous polymer electrolyte membrane prepared by electrospinning”, Kim *et al. Journal of Electrochemical Society* 152 (2005) A295-A300.

En el proceso de destilación en membrana (DM), la técnica de *electrospinning* ha sido utilizada para obtener membranas de PVDF para su uso en destilación en membrana con cámara de aire (“Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane”, Feng *et al. Journal of Membrane Science* 311 (2008) 1-6), consiguiéndose flujos de permeado de 1,5 litros/ m^2h para una diferencia de temperatura entre líquidos de 15°C y de 11-12 litros/ m^2h para una diferencia de temperatura de 60°C, comparables a los de las membranas comerciales. Por consiguiente, la técnica es prometedora para la obtención de membranas con mejores prestaciones que las comerciales.

ES 2 365 460 A1

Hasta el momento, no se había logrado fabricar membranas nano-estructuradas optimizadas y adecuadas para el proceso de desalación por DMCD con flujos de permeado y coeficientes de separación muy altos debido a la complejidad técnica del proceso por todos los parámetros que intervienen en el mismo y las especiales características deseadas que debe reunir la membrana.

Por ello, el objeto de la presente invención es un nuevo método de preparación de membranas de polímero, PVDF, o copolímero, PVDF-co-F6PP o PVDF-HFP, que hace posible obtener membranas con características optimizadas que abren la posibilidad de industrialización del proceso de separación DMCD para el tratamiento de aguas saladas o, incluso, para otras aplicaciones como la concentración de productos farmacéuticos o alimenticios, producción de agua destilada para las industrias electrónica y farmacéutica, tratamiento de aguas residuales industriales, etc.

Descripción de la invención

Membranas planas nano-estructuradas para la destilación en membranas con contacto directo

La invención consiste en la fabricación de membranas planas nano-estructuradas (nano-fibras) poliméricas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y copoliméricas de fluoruro de poli(vinilideno/hexafluoropropileno) (PVDF-co-F6PP o PVDF-HFP) mediante la técnica de electrohilatura o *electrospinning* para el proceso de destilación en membranas con contacto directo (DMCD).

La técnica de electrohilatura permite diseñar la membrana más adecuada a cada aplicación tecnológica controlando el espesor de la misma así como el diámetro de las nano-fibras, la fracción de volumen vacío (porosidad) y el tamaño de "poro". Varios parámetros involucrados en este proceso de fabricación tienen efecto sobre las características estructurales y rendimiento de las membranas nano-estructuradas.

En primer lugar, se prepara la disolución polimérica a una cierta temperatura disolviendo el polímero en una mezcla de dos disolventes de diferentes coeficientes de solubilidad (uno con más afinidad con el polímero o con el copolímero y el otro con menos afinidad con el polímero o con el copolímero). Esta disolución se somete a *electrospinning* haciéndola pasar por una aguja conectada a una fuente de alto voltaje y posterior recogida en un colector. El flujo de paso de la disolución a través de la aguja y el voltaje deben mantenerse constante. A la salida de la aguja la disolución cargada eléctricamente se dirige al colector y los disolventes se evaporan produciéndose la inversión de fase de líquido a sólido.

Los parámetros de fabricación que se controlan son: la concentración y el tipo de polímero, la concentración y tipo de disolventes del polímero y el copolímero, el flujo de la disolución polimérica, el diámetro interno de la aguja, la distancia de la aguja al colector, el voltaje, el tiempo de fabricación, el tipo de movimiento del colector así como su velocidad y el post-tratamiento de las membranas nano-estructuradas obtenidas.

Una vez fabricadas las membranas se caracterizan para determinar su estructura, su morfología, su permeabilidad y su factor de separación.

Descripción detallada de la invención

Para obtener las membranas planas nano-estructuradas objeto de la presente invención, en primer lugar, se preparan disoluciones poliméricas al 20-25% en peso con el polímero PVDF de peso molecular 275 kg/mol y el copolímero PVDF-HFP de peso molecular 455 kg/mol, utilizando como disolventes dimetilacetamida (DMAC) y acetona en diferentes proporciones (0-100%).

Se obtienen disoluciones poliméricas con conductividades comprendidas entre 12,9 y 15,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ mientras que la conductividad eléctrica de las disoluciones poliméricas varía entre 0,87 y 1,14 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La viscosidad de las disoluciones copoliméricas varía entre 2.900 y 6.480 cP; para las disoluciones poliméricas, entre 5.784 y 17.280 cP, dependiendo de las concentraciones de los disolventes y el polímero o copolímero.

Una vez preparada la disolución se fabrican las membranas nano-estructuradas por el método de electrohilatura. El sistema básico para llevar a cabo este procedimiento de fabricación (Figura 1) se compone de cuatro partes principales:

- una fuente de alto voltaje (5-30 kV) con una corriente continua del orden de algunos microamperios
- una aguja metálica conectada a una jeringa por medio de un capilar
- una bomba de infusión que permite la circulación de la disolución polimérica depositada en la jeringa con un flujo constante
- un colector metálico plano conectado a tierra sobre un agitador que puede realizar diferentes tipos de movimientos mecánicos.

ES 2 365 460 A1

También se pueden fabricar membranas soportadas si se coloca un soporte de Poliéster encima del colector metálico.

5 Los voltajes aplicados oscilan entre 6 y 24 kV con una corriente eléctrica entre 0,1 y 4,8 μ A; el flujo de disolución polimérica o copolimérica a través de la aguja varían entre 0,5 y 4 ml/h; el diámetro de la aguja varía entre 0,41 y 0,60 mm y la distancia del hueco de aire entre la aguja y el colector varía entre 5,5 - 35 cm. En todo caso, el proceso se realiza a humedad y temperatura ambiente.

10 Una vez preparadas las membranas se someten, de forma opcional, a un post-tratamiento calentándolas en el horno. Para una temperatura de 80°C durante 5 minutos la red de nano-fibras se hace más compacta, se elimina totalmente el disolvente y las nano-fibras se fusionan mejorándose el contacto entre ellas y disminuyendo ligeramente su diámetro.

15 Las membranas nano-estructuradas obtenidas se caracterizan mediante un conjunto combinado de técnicas para determinar su estructura y morfología *ex-situ* así como su permeabilidad y factor de separación:

- La superficie y sección transversal de las membranas se analizan mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).
- 20 - La superficie de las membranas se analizan por microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando el modo no-contacto para recoger las imágenes AFM en aire a temperatura ambiente.
- La hidrofobicidad de la membrana se chequea midiendo los ángulos de contacto por medio de un banco óptico provisto de una cámara CCD conectada a un ordenador.
- 25 - El espesor de las membranas planas se mide con un palpador micrométrico. El espesor de las membranas nano-estructuradas (15-120 μ m) aumenta conforme el tiempo de fabricación es mayor (30-120 minutos), disminuyendo su porosidad (50-90%).
- 30 - La fracción de volumen de vacío o “porosidad” (definida como la relación entre el volumen hueco y el volumen total de la membrana) se mide con un picnómetro que relaciona la densidad de la membrana con los “poros” vacíos y la densidad de la membrana con los “poros” llenos de alcohol isopropílico.
- 35 - Para la medida de la presión de entrada de líquido (LEP) en los “poros” de las membranas se somete la membrana en presencia de agua a una diferencia de presión progresiva entre ambos lados determinando la presión a la que empieza a pasar el líquido al lado de permeado (Figura 2). A medida que aumenta la diferencia de presión hidrostática aplicada, primero se van mojando los “poros” con mayor tamaño (se vuelven permeables) contribuyendo al flujo de agua medio y después los de tamaño más pequeño hasta que todos los “poros” de la membrana se mojan por completo. Cuando todos los “poros” están “mojados” existe una relación lineal entre el flujo de agua y la diferencia de presiones aplicada.
- 40 - El tamaño de “poro” se determina a partir de las medidas de permeación con agua destilada en función de la diferencia de presiones entre ambos lados de la membrana, teniendo en cuenta el flujo volumétrico de agua por unidad de superficie, la fracción de volumen vacío, la viscosidad del agua, el espesor de la membrana y la diferencia de presión aplicada a ambos lados de la membrana.
- 45 - Se llevan a cabo ensayos de DMCD para determinar la permeabilidad y el coeficiente de polarización de temperaturas con agua destilada empleada como alimentación. Además, se realizan ensayos con diferentes disoluciones salinas para determinar el factor de separación y el flujo de permeado. Para ello, se emplea un sistema DMCD compuesto de dos cámaras a distinta temperatura (Figura 3).
- 50

Descripción de las figuras

55 La Figura 1 muestra un esquema del dispositivo utilizado para la obtención de fibras por electrohilatura. La Figura 1a muestra el sistema que consta de una fuente de alto voltaje (1) con una corriente continua del orden de algunos microamperios, una aguja metálica conectada a una jeringa por medio de un capilar (2), una bomba de infusión (3) que permite la circulación con un flujo constante de la disolución polimérica que es depositada en la jeringa y un colector metálico plano conectado a tierra sobre un agitador que puede realizar diferentes tipos de movimientos mecánicos (4) situado a una cierta distancia de la aguja dejando un hueco de aire (5). La Figura 1b muestra un detalle de la dirección de las líneas del campo eléctrico entre la aguja (2) y el colector (4).

65 La Figura 2 representa un esquema del dispositivo utilizado para la medida de la presión de entrada de líquido en los “poros” (LEP), que consta de un portafiltros de acero inoxidable (6) sobre el que se coloca la membrana (7) y que está acoplado a un depósito presurizable de agua (8) desde donde se llena el portafiltros. La presión a la que se somete la membrana se consigue mediante un manorreductor (9) conectado a una bala de aire comprimido (10). La lectura del manómetro (11) se toma como valor la diferencia de presión aplicada y se anota el flujo de permeado leído con un fluxímetro (12).

ES 2 365 460 A1

La Figura 3 esquematiza el sistema DMCD empleado para la desalación de aguas en membranas nano-estructuradas. Se compone de dos cámaras cilíndricas encamisadas de acero inoxidable que se mantienen a distintas temperaturas por medio de unos termostatos (13). Las temperaturas se miden dentro de cada cámara por medio de unas sondas (14). La membrana (7) se coloca entre la disolución caliente que se va a tratar y el agua destilada a una temperatura más fría. La velocidad de agitación en cada cámara se establece mediante un control graduado acoplado a un motor que está acoplado a unos agitadores magnéticos (15).

La Figura 4 muestra algunas imágenes SEM obtenidas para las membranas nano-estructuradas de PVDF-co-F6PP preparadas con diferentes voltajes (V), 6 kV (a) y 24 kv (b).

La Figura 5 muestra algunas imágenes SEM obtenidas para las membranas nano-estructuradas de PVDF-co-F6PP preparadas con diferentes flujos de la disolución polimérica (ϕ), 055 ml/h (a) y 4 ml/h (b).

La Figura 6 muestra imágenes AFM de membranas nano-estructuradas de PVDF (a) y PVDF-co-F6PP (b) y de membranas de inversión de fase de PVDF (c) y PVDF-co-F6PP (d).

La Figura 7 muestra el efecto de la temperatura de alimentación ($T_{b,f}$) sobre el flujo de permeado DMCD (J) de las membranas nano-estructuradas PVDF y PVDF-co-F6PP para una temperatura de permeado de 20°C, agua destilada como alimentación y una velocidad de agitación de 500 rpm.

La Figura 8 muestra el efecto de la concentración de sal (NaCl) en la alimentación (C_f) sobre el flujo de permeado (J) de las membranas nano-estructuradas de PVDF y PVDF-co-F6PP para una temperatura de alimentación de 60°C, una temperatura de permeado de 20°C y una velocidad de agitación de 500 rpm ($C_f = 0$ g/l corresponde al agua destilada).

En la Figura 9 se representa el efecto de la temperatura de alimentación ($T_{b,f}$) sobre el flujo de permeado (J) y el factor de separación de la sal (NaCl) del agua (α) de las membranas nano-estructuradas de PVDF (a) y PVDF-co-F6PP (b) para una temperatura de permeado de 20°C, una velocidad de agitación de 500 rpm, agua destilada y una concentración de disolución salina (C_f) de 29,25 g/l.

Modo de realización de la invención

La realización de la presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que no son limitativos de su alcance.

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere a la preparación de una membrana nano-estructurada copolimérica PVDF-co-F6PP y la variación del diámetro de las nano-fibras obtenidas por electrohilatura en función de parámetros del proceso de preparación estudiada a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Para obtener la membrana nano-estructurada, se prepara una disolución al 20% de PVDF-co-F6PP en una mezcla de 60% DMAC y 40% acetona.

Efecto del voltaje

El proceso de electrohilatura se realiza con un flujo de disolución polimérica de 0,5 ml/h a través de una aguja de diámetro interior 0,41 mm y dejando un hueco de aire entre el final de la aguja y el colector de 20 cm. En la Figura 4 se aprecia cómo al aumentar el voltaje se pierde la linealidad de las fibras y disminuye su diámetro.

Efecto del flujo de la disolución

Si el proceso de electrohilatura se realiza con un voltaje fijado en 10 kV, un hueco de aire de 20 cm y un diámetro interior de aguja de 0,41 mm, al aumentar el flujo de la disolución copolimérica a través de la aguja, el diámetro de la fibra aumenta como se aprecia en la Figura 5.

Efecto del post-tratamiento

Después de preparar las membranas se someten a un post-tratamiento calentándolas en horno a 80°C durante 5 minutos. El post-tratamiento disminuye ligeramente el diámetro de las nano-fibras. A modo de ejemplo, para las membranas nano-estructuradas de PVDF preparadas con un voltaje de 12 kV y un flujo de disolución polimérica de 0,5 ml/h el diámetro disminuye de 920 ± 190 nm a 860 ± 120 nm al someterlas al post-tratamiento.

ES 2 365 460 A1

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere a la preparación de una membrana nano-estructurada polimérica de PVDF y la influencia del soporte en el diámetro de las nano-fibras (determinado por SEM) obtenidas por electrohilatura. Para obtener la membrana nano-estructurada, se prepara una disolución al 25% de PVDF en una mezcla de 80% DMAC y 20% acetona.

Efecto del soporte

Las nano-fibras se obtienen realizando el proceso de electrohilatura con un voltaje de 12 kV, un flujo de disolución de 1 ml/h, un hueco de aire de 20 cm y una aguja de diámetro interior 0,60 mm). Si en lugar de colocarlas directamente sobre el colector metálico, las nano-fibras se colocan sobre un soporte (*Poliéster, Osmonics, Inc.*) puesto encima del colector, el diámetro medio de las nanofibras es de 278 ± 87 nm mientras que el diámetro medio de las nano-fibras preparadas sin soporte es ligeramente mayor (369 ± 103 nm). Si se tienen en cuenta los errores estándares en la medida no se observan diferencias significativas.

Ejemplo 3

En este ejemplo se comparan las rugosidades de las membranas de polímero y copolímero obtenidas por electrohilatura con las rugosidades de membranas obtenidas por el método de inversión de fase, determinadas por microscopía de fuerza atómica (AFM).

Se prepara una membrana nano-estructurada de polímero (PVDF) disolviendo, en primer lugar, PVDF al 25% en una mezcla de DMAC (80%) y acetona (20%). La disolución obtenida se somete a electrohilatura con un voltaje de 12 kV, flujo de disolución 1 ml/h, hueco de aire 20 cm, diámetro de aguja 0,60 mm, seguido de un post-tratamiento (calentamiento a 80°C durante 5 minutos).

De igual modo, se prepara una membrana nano-estructurada de copolímero (PVDF-co-F6PP) disolviendo, en primer lugar, PVDF-co-F6PP al 20% con una mezcla de DMAC (80%) y acetona (20%). La disolución obtenida se somete a electrohilatura con un voltaje de 12 kV, flujo de disolución 1 ml/h, hueco de aire 20 cm, diámetro de aguja 0,60 mm, seguido de un post-tratamiento de calentamiento a 80°C durante 5 minutos.

Finalmente, se preparan membranas partiendo de la misma disolución polimérica pero empleando el método de inversión de fase.

La Tabla 1 muestra la rugosidad media (R_m) de las membranas nano-estructuradas de polímero y copolímero así como de las membranas de inversión de fase del mismo polímero y copolímero. Se observa que las superficies de las membranas nano-estructuradas son mucho más rugosas (un orden de magnitud mayor) que las superficies de las membranas de inversión de fase.

TABLA 1

Membrana		R_m (nm)
PVDF-co-F6PP	Nano-fibrosa	380 ± 5
	Inversión de fase	25 ± 2
PVDF	Nano-fibrosa	340 ± 6
	Inversión de fase	14 ± 1

Esta diferente rugosidad se puede apreciar también en las imágenes AFM que se muestran en la Figura 6.

Ejemplo 4

Se muestra el efecto de la proporción de disolventes utilizados en la preparación de las disoluciones poliméricas o copoliméricas (DMAC y acetona) sobre la fracción de volumen de vacío o "porosidad" de las membranas nano-estructuradas con y sin soporte.

ES 2 365 460 A1

Se preparan disoluciones poliméricas PVDF al 25% en mezclas DMAC/acetona en diferentes proporciones (como muestra la Tabla 2). Cada una de ella se somete a electrohilatura para formar las nano-fibras en las siguientes condiciones: 12 kV de voltaje, 1 ml/h de flujo de disolución, un hueco de aire de 20 cm, diámetro interior de aguja de 0,60 mm y calentamiento posterior a 80°C durante 5 minutos. El tiempo de fabricación en todos los casos fue de 45 minutos. Se observa que, tanto para las membranas soportadas como para las no soportadas, la “porosidad” aumenta al aumentar la concentración de acetona.

TABLA 2

Membrana		DMAC/acetona	Porosidad (%)
PVDF	Sin soporte	100/0	86 ± 5
		80/20	89 ± 5
		60/40	95 ± 2
	Con soporte	100/0	46 ± 2
		80/20	64 ± 7
		60/40	73 ± 3

Ejemplo 5

En este ejemplo se muestran las medidas de los ángulos de contacto de las membranas nano-estructuradas para comprobar su hidrofobicidad, tanto para membranas de polímero como para membranas de copolímero obtenidas por electrohilatura como obtenidas por inversión de fase.

Se prepara tanto una disolución de PVDF al 25% en la mezcla DMAC 80% y acetona 20% como del copolímero PVDF-co-F6PP al 20% en la mezcla DMAC 80% y acetona 20%. Ambas se someten a electrohilatura en las mismas condiciones: 12 kV de voltaje, 1 ml/h de flujo de disolución, un hueco de aire de 20 cm, diámetro interior de aguja de 0,60 mm y calentamiento posterior a 80°C durante 5 minutos.

En la Tabla 3 se comparan los ángulos de contacto de las membranas nano-estructuradas anteriores obtenidas por electrohilatura con los ángulos de contacto de las membranas obtenidas partiendo de las mismas disoluciones y siguiendo el método de inversión de fase, todos ellos medidos empleando agua destilada. Se observa que los ángulos de contacto de las membranas nano-estructuradas son muy superiores a los de las membranas de inversión de fase. Esto corrobora el hecho de que las membranas nano-estructuradas son mucho más hidrófobas y, por tanto, más prometedoras para el proceso DMCD.

TABLA 3

Membrana		Ángulo de contacto Agua (°)
PVDF-co-F6PP	Nano-fibra	129,5 ± 0,6
	Inversión de fase	84 ± 4
PVDF	Nano-fibra	130,6 ± 2,2
	Inversión de fase	75 ± 4

ES 2 365 460 A1

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra los valores de presión de entrada de agua destilada (LEP_w) en la membrana y de tamaño de “poro” que presentan las membranas nano-estructuradas de polímero y copolímero utilizadas en el ejemplo 5, para distintos tiempos de fabricación comprendidos entre 30 y 120 minutos.

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos, observándose que las membranas nano-fibrosas copoliméricas tienen mayores valores LEP_w que las poliméricas, al tener un tamaño de “poro” medio menor. También se puede concluir que el tiempo de fabricación no influye en el valor de la presión de entrada del agua, observándose un aumento del radio de “poro” medio con el tiempo de fabricación.

TABLA 4

Membrana		Tiempo de fabricación (min)	LEP_w (kPa)	Radio de “poro” medio (μm)
PVDF	Sin soporte	30	21 ± 3	$0,74 \pm 0,06$
		70	28 ± 3	$1,36 \pm 0,10$
	Con soporte	30	16 ± 6	$0,87 \pm 0,05$
		70	13 ± 3	$2,20 \pm 0,20$
PVDF-co-F6PP		30	31 ± 11	$0,31 \pm 0,16$
		45	36 ± 2	$0,33 \pm 0,05$
		60	39 ± 10	$0,68 \pm 0,17$
		120	36 ± 8	$0,79 \pm 0,32$

En el caso de las membranas nano-fibrosas de PVDF se puede observar también el efecto del soporte en la presión de entrada de agua y radio de “poro” medio. En general, las membranas soportadas presentan valores LEP_w más bajos que las correspondientes membranas sin soporte, al contrario de lo que ocurre con el radio de “poro”.

Ejemplo 7

En este ejemplo se ilustra el efecto de la temperatura de alimentación ($T_{b,f}$) sobre el flujo de permeado (J) de las membranas nano-estructuradas preparadas según se muestra en el ejemplo 5 manteniendo la temperatura de permeado a 20°C. Para ello, se emplea el sistema descrito en la Figura 3.

En la Figura 7 se aprecia cómo el flujo de permeado aumenta de forma exponencial con la temperatura de alimentación, debido al aumento exponencial de la presión de vapor del agua con la temperatura.

Ejemplo 8

Se determinan las permeabilidades (B_m) y los coeficientes de transferencia de calor (h) de las membranas nano-estructuradas de polímero y de copolímero realizando experimentos con agua destilada a diferentes temperaturas medias T_m manteniendo constantes la diferencia de temperaturas entre alimentación y permeado ($\Delta T = 10^\circ\text{C}$) y la velocidad de agitación en cada cámara ($w = 500$ rpm).

Las membranas empleadas son las mismas que las descritas en el ejemplo 5 y se comparan también con las permeabilidades medidas para algunas membranas comerciales. En la Tabla 5 se observa que las permeabilidades de las membranas nano-estructuradas son mayores que las de las membranas comerciales llegando a ser, por ejemplo, la permeabilidad de la membrana nano-estructurada de copolímero 2,7 veces mayor que la permeabilidad de la membrana comercial TF1000, que exhibe la más alta permeabilidad de las membranas comerciales. En todos los casos, las membranas nano-estructuradas presentan coeficientes de transferencia de calor más bajos.

TABLA 5

Membranas	Polímero	Membrana	B_m (10^{-7} kg/m ² .s.Pa)	h (W/m ² .K)
Membranas comerciales	(PVDF)	GVHP	$2,9 \pm 0,1$	3522,4
	Millipore	HVHP	$3,6 \pm 0,1$	4153,7
	(PTFE/PP)	TF200	$10,7 \pm 0,3$	1937,2
		TF450	$13,6 \pm 0,4$	1561,8
	Gelman	TF1000	$23,9 \pm 0,5$	1188,9
Membranas nano- estructuradas	PVDF		$51,2 \pm 0,4$	1096,6
	PVDF-co-F6PP		$64,0 \pm 0,5$	1146,5

Ejemplo 9

Este ejemplo muestra el comportamiento de las membranas nano-estructuradas obtenidas en la presente invención cuando se utilizan para desalación por DMCD.

Se han utilizado las membranas preparadas según el ejemplo 5 para un proceso de DMCD llevado a cabo en el sistema descrito en la Figura 3. Se emplean disoluciones salinas de cloruro sódico (NaCl) y se determinan los efectos de la concentración de sal en la alimentación (C_f) y de la temperatura de las disoluciones salinas (T_f) sobre el flujo de permeado (J) y sobre el factor de separación de sal de agua (α) calculado como:

$$\alpha = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) * 100$$

donde C_p y C_f son las concentraciones de sal en el permeado y en la alimentación, respectivamente.

Efecto de la concentración de sal en la alimentación

A medida que aumenta la concentración de sal en el agua de alimentación (C_f) disminuye el flujo de permeado (J), como se observa en la Figura 8, obteniéndose mayores flujos de permeado para la membrana copolimérica. Tanto para las membranas nano-estructuradas poliméricas como para las copoliméricas los factores de separación son mayores del 99,7%.

Efecto de la temperatura de alimentación

Se introduce en el sistema DMCD una disolución salina modelo de NaCl (29,25 g/l) y se estudia el efecto de la temperatura de alimentación ($T_{b,f}$) de dicha disolución cuando se utilizan las membranas nano-estructuradas poliméricas y copoliméricas.

Como muestra la Figura 9, los flujos de permeado de las membranas nano-estructuradas (> 82 l/h·m²) son más de 4 veces superiores a los de las membranas conocidas utilizadas hasta el momento para la DM. Este resultado se debe a que la disposición de la membrana en forma de red hace que las pérdidas térmicas por conducción a través de la membrana disminuyan considerablemente. Los factores de separación de las membranas nano-estructuradas de polímero son mayores a 99,5% y para las membranas nano-estructuradas de copolímero son superiores a 99,9%, tanto soportadas como sin soporte para disoluciones con una concentración parecida a la concentración de agua de mar (NaCl, 29,25 g/l).

ES 2 365 460 A1

Efecto del soporte sobre el flujo de permeado y el factor de separación de sal del agua

Las membranas nano-estructuradas de PVDF soportadas y sin soporte se prueban en DMCD con distintas disoluciones salinas de NaCl en diferentes concentraciones, determinándose los flujos de permeado (J) y los factores de separación (α). No se aprecian diferencias considerables para los dos tipos de membranas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD que comprende las siguientes etapas:
- preparar una disolución polimérica a una cierta temperatura disolviendo el polímero o copolímero en una mezcla de dos disolventes con diferentes coeficientes de solubilidad respecto al polímero o copolímero en diferentes proporciones.
 - 10 - Someter la disolución polimérica a un proceso de electrohilatura controlando los parámetros del proceso en función de las propiedades deseadas para la membrana nano-estructurada.
 - Opcionalmente, realizar un post-tratamiento de la membrana obtenida.
- 15 2. Método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicación 1, donde el polímero es fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el copolímero es fluoruro de poli(vinilideno/hexafluoropropileno) PVDF-co-F6PP.
- 20 3. Método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicaciones 1 y 2, donde las disoluciones poliméricas o copoliméricas contienen un 20 - 25% en peso de polímero o copolímero.
- 25 4. Método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicaciones anteriores donde los disolventes son DMAC y acetona en proporciones entre 0 y 100%.
- 30 5. Método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicaciones anteriores, donde los parámetros de electrohilatura que se controlan son: el voltaje, el flujo de la disolución polimérica a través de la aguja, la distancia de la aguja al colector, el diámetro de la aguja, el tiempo de fabricación, el tipo de movimiento del colector así como su velocidad y las condiciones de post-tratamiento.
- 35 6. Método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicación 5, donde el voltaje varía entre 6 y 24 voltios, la corriente eléctrica entre 0,1 y 4,8 μ A, el flujo de disolución a través de la aguja entre 0,5 y 4 ml/h, el diámetro de la aguja entre 0,41 y 0,60 mm, la distancia entre la aguja y el colector varía entre 5,5 y 35 cm y el tiempo de fabricación entre 30 y 120 minutos.
- 40 7. Método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicación 1, donde el post-tratamiento se realiza calentando a 80°C durante 5 minutos.
- 45 8. Método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicaciones anteriores, donde el tiempo de fabricación oscila entre 30 y 120 minutos.
9. Membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD obtenidas mediante el método reivindicado.
- 50 10. Membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicación 9, donde el polímero es fluoruro de polivinilideno (PVDF) y el copolímero es fluoruro de poli(vinilideno/hexafluoropropileno) PVDF-co-F6PP.
- 55 11. Membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD, según reivindicación 9, soportadas en *Poliéster, Osmonics, Inc.*
12. Membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD de polímero PVDF o copolímero PVDF-co-F6PP sin soportar o soportadas en *Poliéster, Osmonics, Inc.*, **caracterizadas** porque poseen un radio medio de membrana de 300- 400 nm.
- 60 13. Membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD de polímero PVDF o copolímero PVDF-co-F6PP sin soportar o soportadas en *Poliéster, Osmonics, Inc.*, según reivindicación 12, **caracterizadas** porque tienen un espesor de 15-120 μ m.
- 65 14. Membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD de polímero PVDF o copolímero PVDF-co-F6PP sin soportar o soportadas en *Poliéster, Osmonics, Inc.*, según reivindicaciones 12 y 13, porque tienen una porosidad del 50-90%.
15. Membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD de polímero PVDF ó copolímero PVDF-co-F6PP sin soportar o soportadas en *Poliéster, Osmonics, Inc.*, según reivindicaciones 12 a 14, **caracterizadas** porque poseen un radio de poro medio de 0,3 - 2,2 μ m, un ángulo de contacto de agua de 120-160° y una presión de entrada de agua en los poros de 20 - 40 kPa.

ES 2 365 460 A1

16. Membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD de polímero PVDF ó copolímero PVDF-co-F6PP sin soportar o soportadas en *Poliéster, Osmonics, Inc.*, según reivindicaciones 12 a 14, **caracterizadas** porque presentan flujos de permeado hasta 90 l/m²-h y factores de separación superiores al 99,5% cuando se utilizan en DMCD con disolución salina modelo de NaCl (29,25 g/l).

5

10

15

20

25

30

35

40

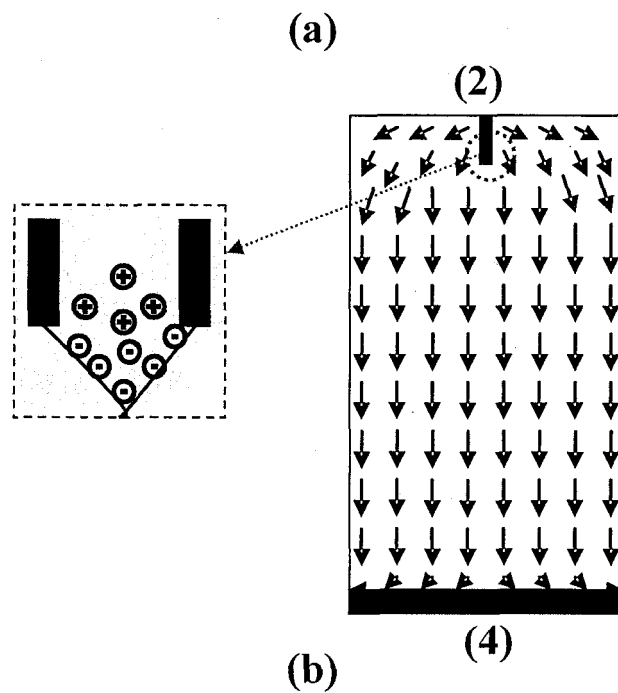
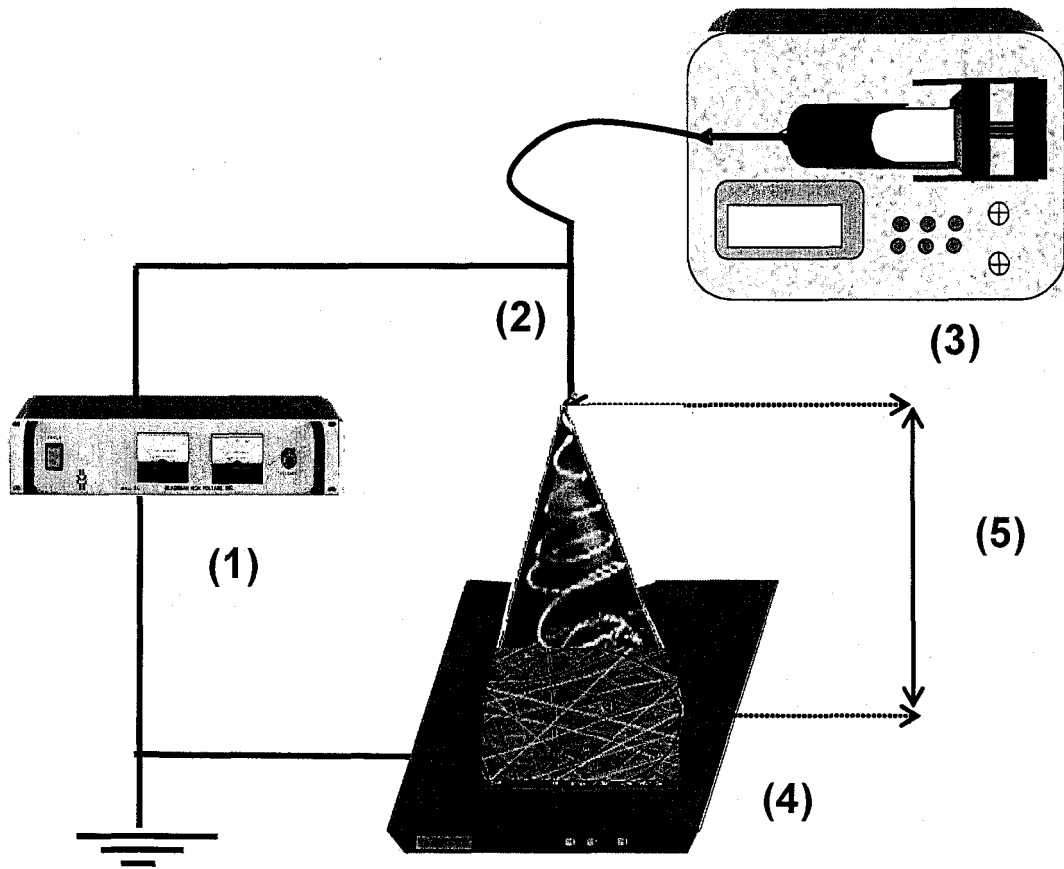
45

50

55

60

65



(b)
FIGURA 1

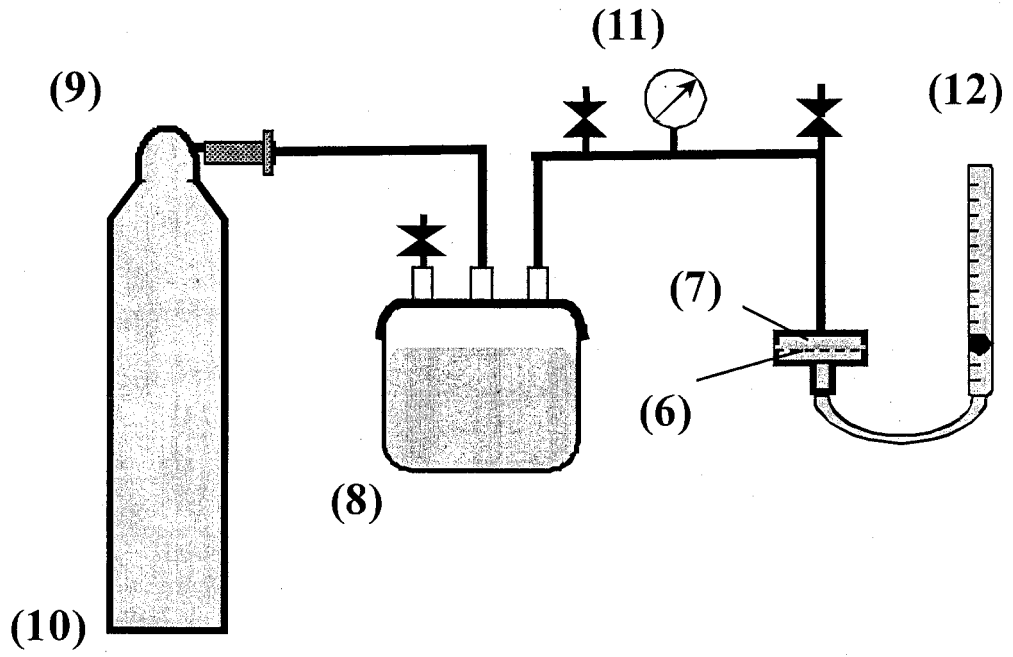


FIGURA 2

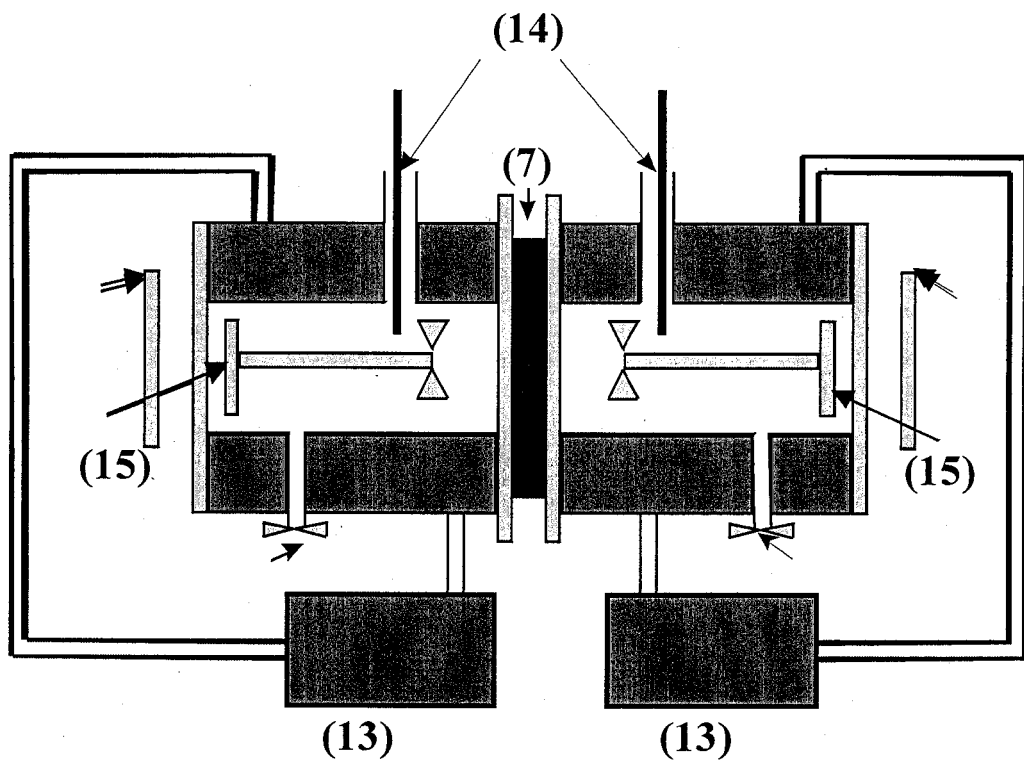
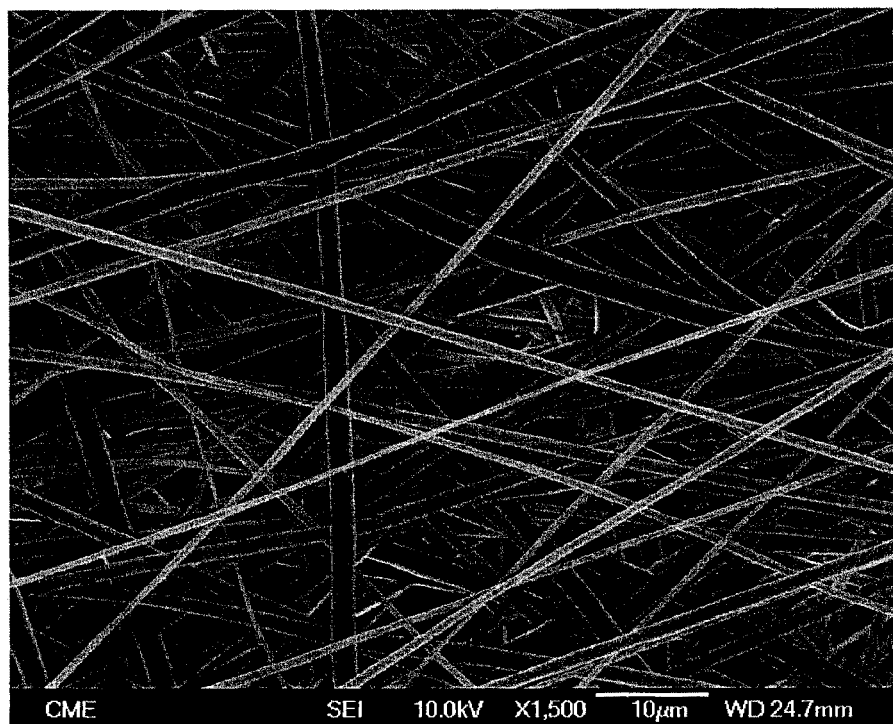
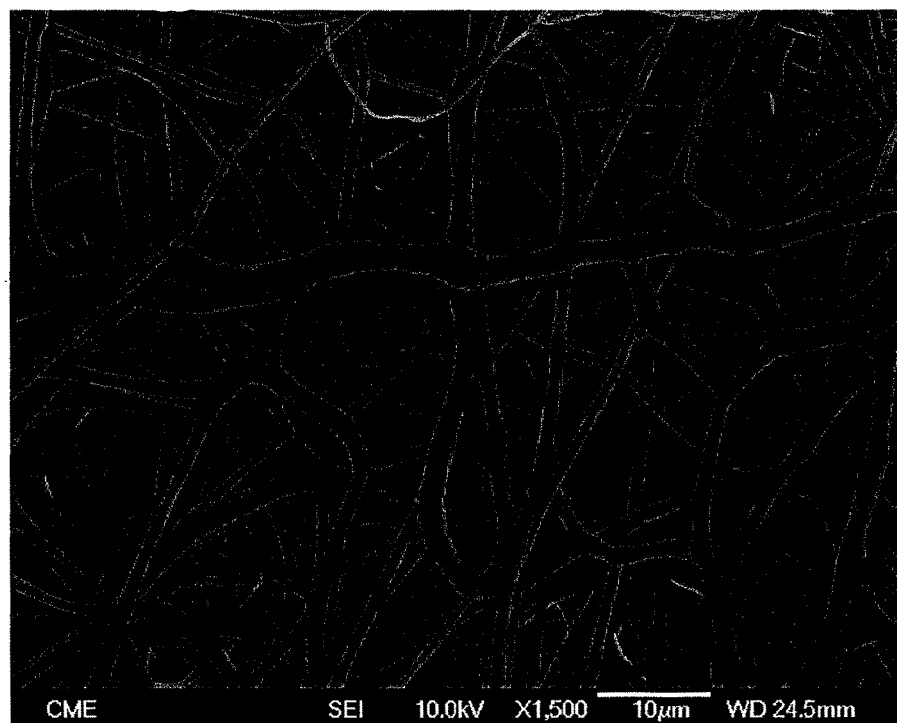


FIGURA 3



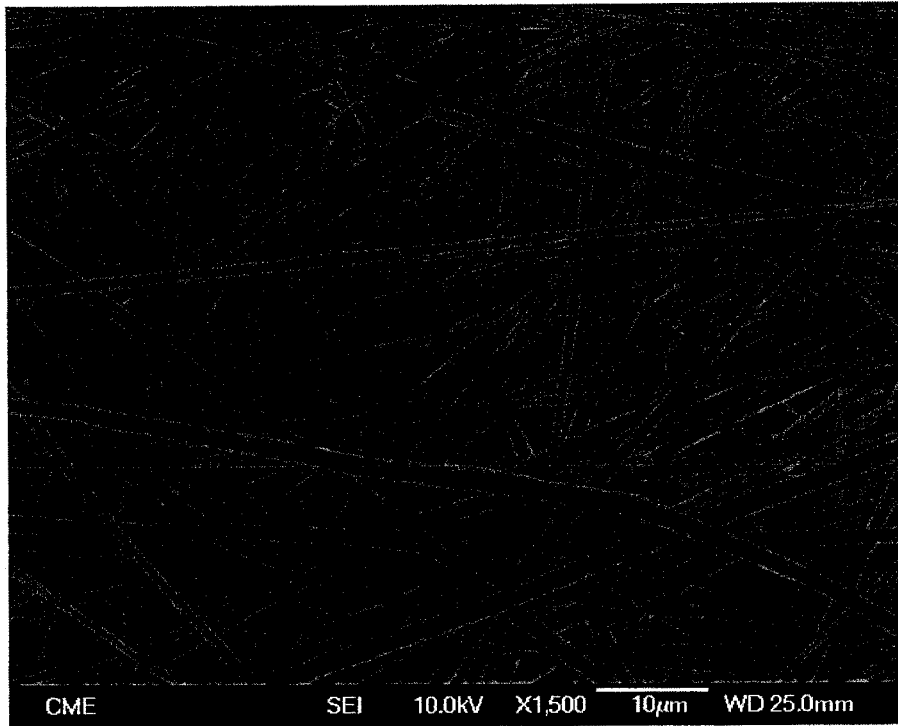
(a)



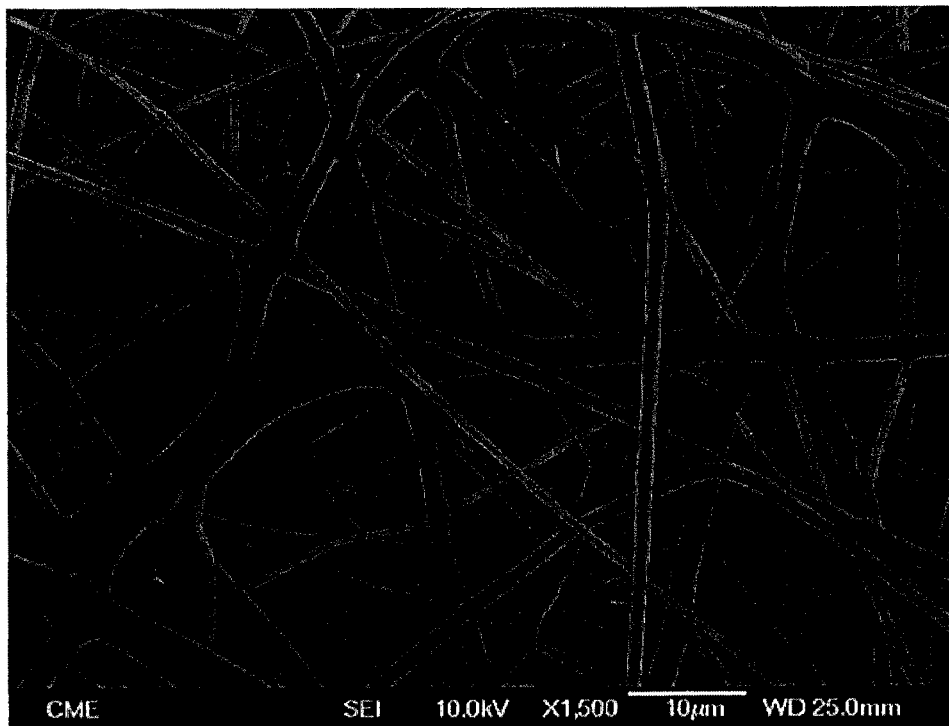
(b)

FIGURA 4

ES 2 365 460 A1



(a)



(b)

FIGURA 5

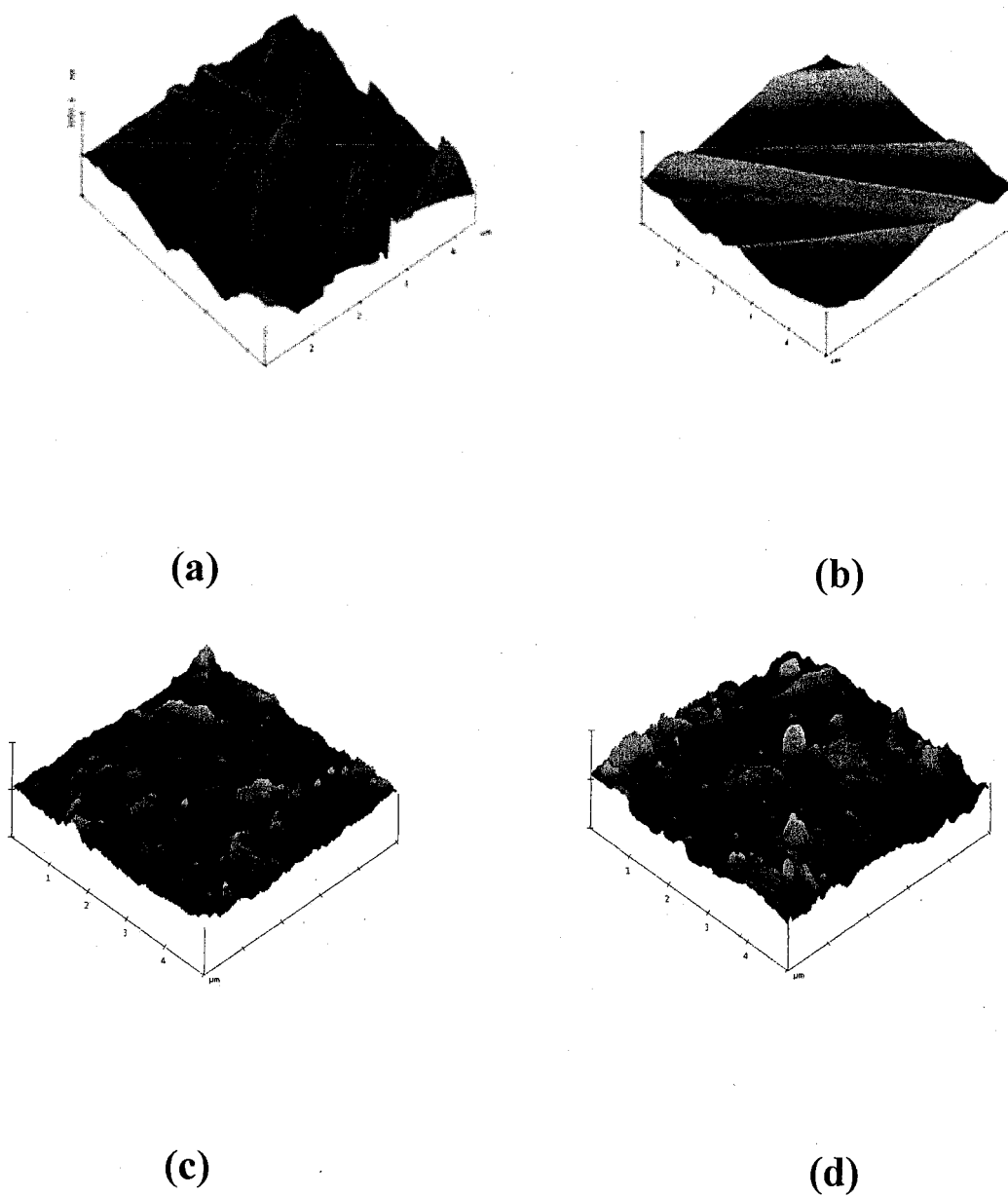


FIGURA 6

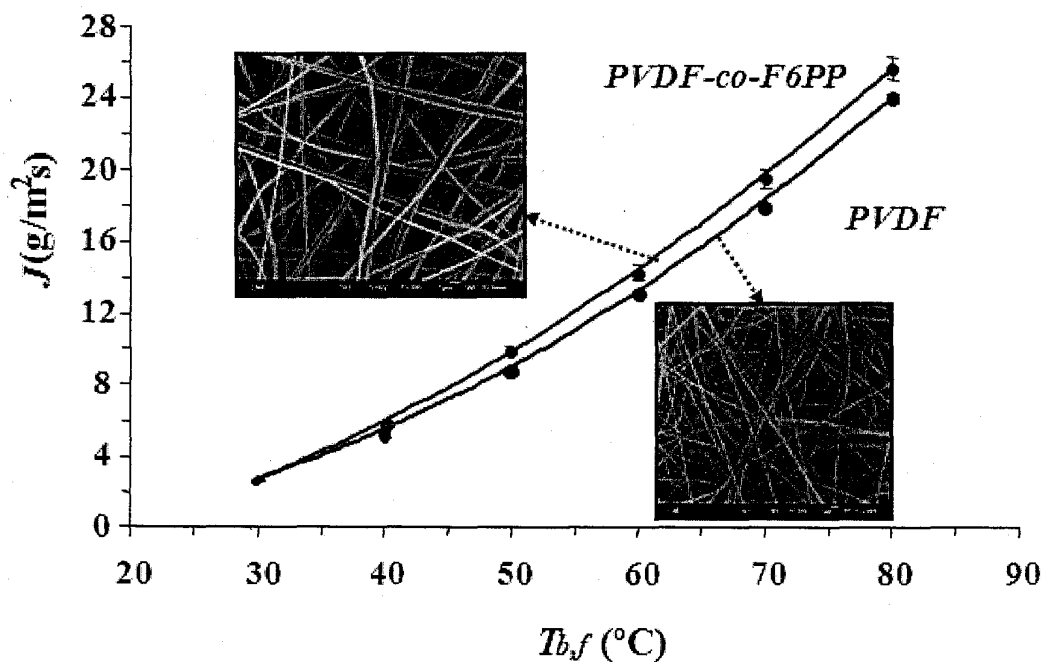


FIGURA 7

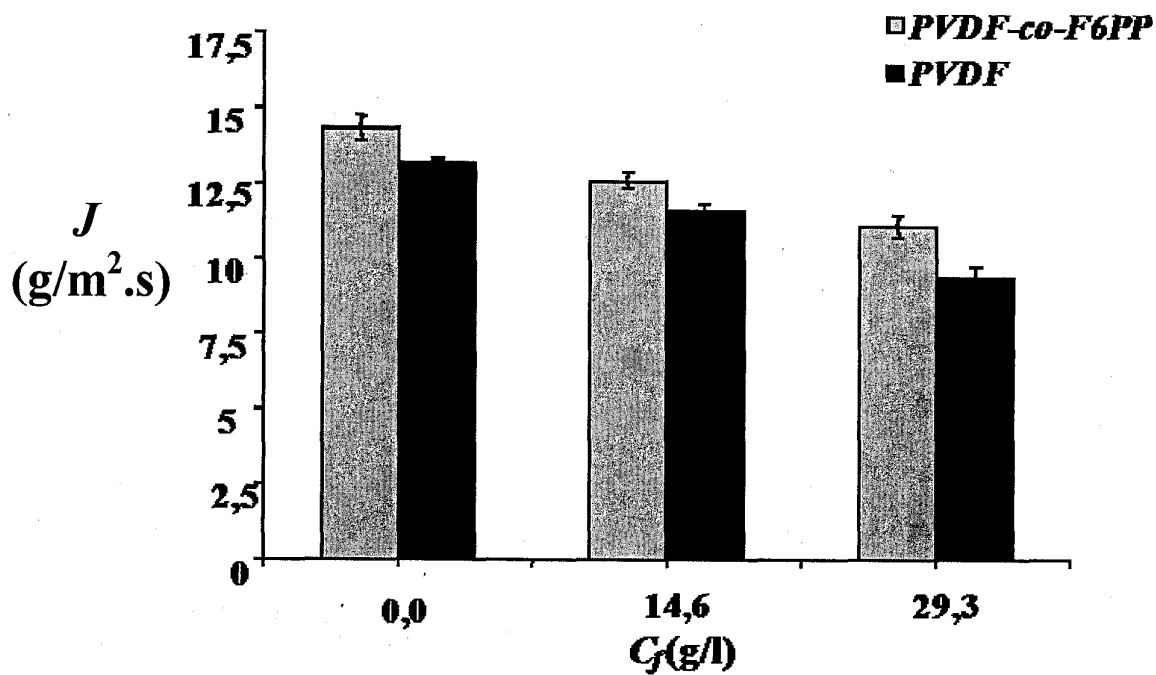
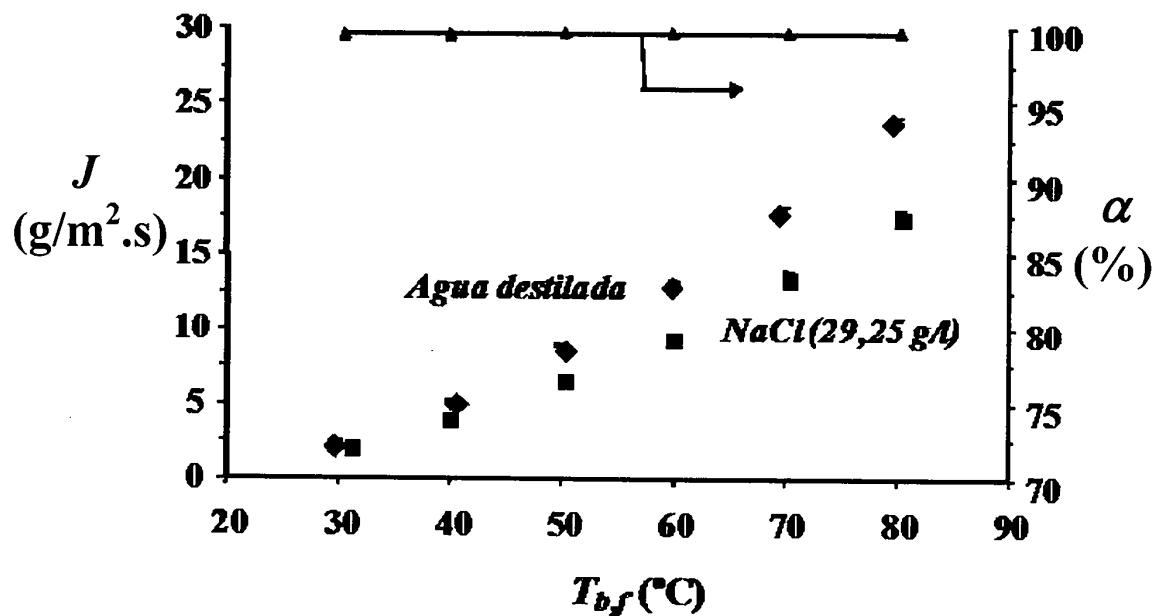
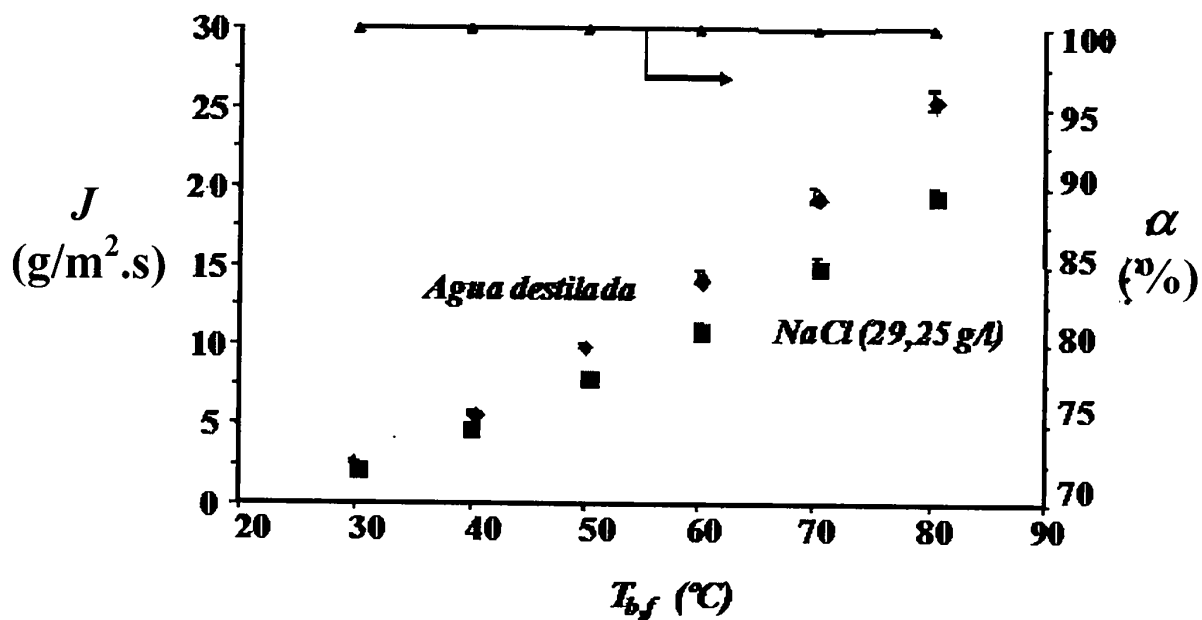


FIGURA 8



(a)



(b)

FIGURA 9



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201000396

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.03.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B01D71/34** (2006.01)
B01D69/06 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	FENG, C. et al. "Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane" Journal of Membrane Science, 23.12.2007, Volumen 311 Páginas 1-6; apartados 2, 3 y 4.	1-5,9-11
A	GARCÍA-PAYO, M.C. et al. "Effects of PVDF_HFP concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes" Journal of Membrane Science, 24.10.2009, Volumen 347 Páginas 209-219; apartados 2.1, 2.2 y 3, tablas 1-6.	1-16
A	KHAYET, M. et al. "Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride membranes for membrane distillation" Industrial and Engineering Chemistry Research, 01.01.2001, Volumen 40 Páginas 5710-5718; apartados 2 y 3.	1-16
A	HOU, D. et al. "Fabrication and characterization of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation" Separation and Purification Technology, 15.09.2009, Volumen 69 Páginas 78-86; apartados 2 y 3.	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

<p>Fecha de realización del informe 23.03.2011</p>	<p>Examinador A. Urrecha Espluga</p>	<p>Página 1/4</p>
---	---	------------------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, TXTUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.03.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 6-8, 12-16	SI
	Reivindicaciones 1-5, 9-11	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 6-8, 12-16	SI
	Reivindicaciones 1-5, 9-11	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	"Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane" Journal of Membrane Science, 23.12.2007, Volumen 311 Páginas 1-6.	
D02	"Effects of PVDF_HFP concentration on membrane distillation performance and structural morphology of hollow fiber membranes" Journal of Membrane Science, 24.10.2009, Volumen 347 Páginas 209-219.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un método de fabricación de membranas planas nano-estructuradas poliméricas o copoliméricas para DMCD y las membranas así obtenidas.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de membranas nanoestructuradas poliméricas para destilación en membranas con contacto directo (DMCD) que comprende la preparación de una disolución de fluoruro de polivinilideno (PVDF) al 18% en peso en dimetilacetamida (DMCA) y someter la disolución polimérica a un proceso de electrohilatura. Las membranas obtenidas presentan un ángulo de contacto de agua de 130°, pero presentan flujos de permeado de 5-28 kg/(m² h). Se señala que cambiando los parámetros de electrohilatura se optimizarán dichos valores (apartados 2, 3 y 4).

Por tanto, el objeto técnico de las reivindicaciones 1-5,9-11 carece de novedad a la luz de lo divulgado en D01 (Art. 6 LP).

El documento D02 divulga un método de obtención de membranas copoliméricas (fluoruro de poli(vinilideno/hexafluoropropileno)) de fibra hueca para destilación en membrana que comprende la preparación de una disolución del copolímero PVDF-HFP (17-24% en peso) en dimetilacetamida (DMCA) a la que se añade polietilenglicol y someter la disolución a un proceso de electrohilatura (tablas 1-6, apartados 2.1, 2.2 y 3).

Ninguno de los documento citados, ni ninguna combinación relevante de los mismos, divulga un método para la obtención de membranas planas nano-estructuradas copoliméricas para DMCD en el que se prepara una disolución de fluoruro de poli(vinilideno/hexafluoropropileno) en una mezcla de DMCA y acetona y posteriormente se somete dicha disolución a un proceso de electrohilatura en el que se han optimizado los parámetros (voltaje, corriente eléctrica, flujo de disolución a través de la aguja, diámetro de la aguja, distancia entre aguja y colector y tiempo de fabricación) de manera que se obtienen membranas planas nanoestructuradas de PVDF-HFP para DMCD con propiedades mejoradas, según se recoge en las reivindicaciones 12-16.

Por tanto, el objeto técnico de las reivindicaciones 6-8 y 12-16 es nuevo e implica actividad inventiva (Art. 6 y 8 LP).