

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 483**

21 Número de solicitud: 201731315

51 Int. Cl.:

**B01D 67/00** (2006.01)  
**B01D 69/02** (2006.01)  
**B01D 71/68** (2006.01)  
**B01D 71/62** (2006.01)  
**B01D 71/74** (2006.01)  
**B01D 61/14** (2006.01)  
**B01D 61/18** (2006.01)  
**B01D 61/20** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**13.11.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**13.05.2019**

71 Solicitantes:

**LI, Shengmin (100.0%)  
No. 233, Guoyuan, Tongzhou,  
Beijing CN**

72 Inventor/es:

**LI, Shengmin**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

54 Título: **Una membrana de ultrafiltración y su procedimiento de preparación**

57 Resumen:

Una membrana de ultrafiltración y su procedimiento de preparación.

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una membrana de ultrafiltración con una alta propiedad mecánica. En la presente invención, dado que la lignina, que tiene altas propiedades mecánicas, se añade a la solución de membrana de moldeo, se mejora la tasa de retención de la membrana de ultrafiltración de la presente invención.

ES 2 712 483 A1

## DESCRIPCIÓN

### Una membrana de ultrafiltración y su procedimiento de preparación

#### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una membrana de ultrafiltración con alta propiedad mecánica y a su procedimiento de preparación.

#### 10 **Antecedentes**

En la actualidad, debido al hecho de que la membrana de ultrafiltración se prensa durante un tiempo prolongado pero tiene malas propiedades mecánicas, la vida útil de la membrana de ultrafiltración se acorta, y la membrana de ultrafiltración en el módulo de membrana necesita reemplazarse con frecuencia.

Por lo tanto, es necesario desarrollar una membrana de ultrafiltración que pueda mejorar la propiedad mecánica de la membrana de ultrafiltración.

#### 20 **Sumario de la invención**

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una membrana de ultrafiltración con alta propiedad mecánica y su procedimiento de preparación.

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una membrana de ultrafiltración con una alta propiedad mecánica. En la presente invención, dado que la lignina, que tiene una alta propiedad mecánica, se añade a la solución de membrana de moldeo, se mejora la tasa de retención de la membrana de ultrafiltración de la presente invención.

#### 30 **Descripción detallada de los modos de realización**

##### Ejemplo 1

Etapa 1: se añaden 16 g de polietersulfona, 8 g de lignina y 0,8 g de polivinilpirrolidona en un  
35 matraz de 3 bocas;  
etapa 2: a continuación se añaden 50 g de N,N-dimetilacetamida en el matraz de 3 bocas para

obtener una mezcla, se agita la mezcla a 65 °C durante 5 h;

etapa 3: se deja reposar para desespumar en un entorno con una temperatura de 20 °C y una humedad de un 20 % durante 8 h para obtener una solución de membrana de moldeo sin espuma uniforme;

5 etapa 4: se vierte la solución de membrana de moldeo sobre un sustrato de vidrio, y se aplica la solución de membrana de moldeo sobre el sustrato de vidrio por un aplicador de membrana para obtener una membrana en estado líquido con un espesor de 200 µm;

etapa 5: se dispone el sustrato de vidrio con la membrana en estado líquido formada sobre él en un entorno con una temperatura de 20 °C y una humedad de un 20 % para volatilización  
10 durante 15 s;

etapa 6: se dispone el sustrato de vidrio con la membrana en estado líquido formada sobre él en agua desionizada, para solidificar la membrana en estado líquido en una membrana en estado sólido; y

etapa 7: se retira la membrana en estado sólido del agua desionizada, se seca al aire y se  
15 dispone en un horno de secado durante 10 min, para obtener la membrana de ultrafiltración.

Para el ejemplo de referencia, todas las condiciones experimentales son las mismas que las del modo de realización 1, excepto que no se añade la lignina.

20

Tabla 1

Elementos	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Referencia
La concentración en masa de polietersulfona (%)	32	20	50	32	32	32	32	32	32	32	32
La proporción en masa de lignina y polietersulfona	0,5:1	0,5:1	0,5:1	0,1:1	1:1	0,5:1	0,5:1	0,5:1	0,5:1	0,5:1	-
La proporción en masa de PVP y polietersulfona	0,05:1	0,05:1	0,05:1	0,05:1	0,05:1	0,01:1	0,1:1	0,05:1	0,05:1	0,05:1	0,05:1
La primera temperatura (°C)	65	65	65	65	65	65	65	65	50	90	65
La segunda temperatura (°C)	20	20	20	20	20	20	20	15	20	20	20
La tercera temperatura (°C)	20	20	20	20	20	20	20	25	20	20	20
La primera humedad (%)	20	20	20	20	20	20	20	10	20	20	20

## ES 2 712 483 A1

La segunda humedad (%)	20	20	20	20	20	20	20	30	20	20	20
El primer período (h)	8	8	8	8	8	8	8	8	10	6	8
El segundo período (s)	15	15	15	15	15	15	15	15	10	120	15
El tercer período (min)	10	10	10	10	10	10	10	10	5	60	10

En los ejemplos 1-3, todas las condiciones experimentales son las mismas excepto que las concentraciones en masa de polietersulfona son de un 32 %, 20 % y 50 %, respectivamente.

5 En los ejemplos 1, 4 y 5, todas las condiciones experimentales son las mismas excepto que las proporciones en masa entre lignina y polietersulfona son 0,5:1, 0,1:1 y 1:1, respectivamente.

En los ejemplos 1, 6 y 7, todas las condiciones experimentales son las mismas excepto que  
10 las proporciones en masa entre PVP y polietersulfona son 0,05:1, 0,01:1 y 0,1:1, respectivamente.

En los ejemplos 1 y 8, todas las condiciones experimentales son las mismas excepto que: en el ejemplo 1, la segunda y la tercera temperaturas, la primera y la segunda humedades son  
15 20 °C, 20 °C, 20 % y 20 %, respectivamente; pero en el ejemplo 8, son 15 °C, 25 °C, 10 % y 30 %, respectivamente. Es decir, los entornos para desespumar y para formar la membrana en estado sólido son diferentes.

En los ejemplos 1, 9 y 10, todas las condiciones experimentales son las mismas excepto que  
20 la primera temperatura, el primer, segundo y tercer períodos de ellos son diferentes, es decir, la temperatura para preparar la solución de membrana de moldeo, el período para preparar la solución de membrana de moldeo, el período para volatilizar la membrana líquida aplicada y el período para secar la muestra de membrana son diferentes.

### 25 Ejemplo de prueba 1

Se miden y se comparan las propiedades mecánicas de las membranas preparadas en los ejemplos 1-10 y el ejemplo comparativo, los resultados de medición se muestran en la tabla 2.

30

Prueba de propiedad mecánica:

Instrumento de prueba: máquina para pruebas de tracción de papel y cartón ZL-100A

Etapas de prueba:

5 en primer lugar, se corta una muestra de membrana para someter a prueba en una forma adaptada a la máquina para pruebas y se marca una distancia de escala con dos líneas de marcado;

10 en segundo lugar, se dispone la muestra de membrana cortada en el soporte de la máquina para pruebas, y se ajusta cuidadosamente a una posición simétrica para permitir que la fuerza de estiramiento se distribuya uniformemente en la sección transversal de la muestra de membrana;

finalmente, se inicia la máquina para pruebas y se registran la fuerza máxima (con el error de  $\pm 1\%$ ) a la que se rompe la muestra de membrana y la distancia (con el error de  $\pm 1,25\text{ mm}$ ) entre los lados internos de las dos líneas de marcado.

15 Se puede calcular la propiedad mecánica como sigue:

$$P \text{ (MPa)} = \frac{F}{A} \text{ (Ecuación 1)}$$

en la que P es la resistencia a la tracción promedio, F es la fuerza máxima de rotura, y A es el área de sección transversal inicial promedio,

$$\alpha \text{ (\%)} = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \text{ (Ecuación 2)}$$

20 en la que  $\alpha$  es el alargamiento de rotura, L es la distancia de escala de rotura, y  $L_0$  es la distancia de escala inicial.

### Ejemplo de prueba 2

25 Mediciones de flujos de agua y tasas de retención de azul de metileno

Presión de prueba: 0,1 MPa.

Etapas de prueba:

30 en primer lugar, se monta la muestra de membrana en la máquina para pruebas de propiedad de la membrana;

en segundo lugar, se llena el agua desionizada en el depósito de membrana de la máquina para pruebas de propiedad de la membrana;

finalmente, se presuriza el depósito de membrana para permitir que el agua desionizada en el depósito de membrana pase a través de la membrana y fluya fuera del extremo de salida,

para calcular el flujo de agua de la muestra de membrana.

La fórmula computacional del flujo:

$$B(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}) = \frac{V}{D \cdot t} \text{ (Ecuación 3)}$$

5 en la que B es el flujo de agua de la muestra de membrana con la unidad de  $(L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$ , V es el volumen total del agua que fluye fuera del extremo de salida de la máquina para pruebas de propiedad de la membrana, D es el área de la muestra de membrana y t es el tiempo de prueba total

10 Prueba de tasa de retención:

Instrumento de prueba: cilindro de ultrafiltración, espectrofotómetro ultravioleta-visible

Presión de prueba: 1 MPa.

Etapas de prueba:

15 en primer lugar, se monta la muestra de membrana en el cilindro de ultrafiltración;  
 en segundo lugar, se llena 1 g/l de solución acuosa de azul de metileno en el depósito de membrana del cilindro de ultrafiltración;  
 en tercer lugar, se presuriza el depósito de membrana para permitir que la solución acuosa de azul de metileno en el depósito de membrana pase a través de la membrana, en el que al  
 20 menos una parte del azul de metileno se retiene en la membrana y el resto de la solución acuosa de azul de metileno fluye fuera del extremo de salida;  
 finalmente, se detectan las concentraciones de azul de metileno de la solución acuosa de azul de metileno en el depósito de membrana y de la solución acuosa de azul de metileno que fluye fuera del extremo de salida por el espectrofotómetro ultravioleta, para calcular la tasa de  
 25 retención de azul de metileno de la muestra de membrana.

La fórmula computacional de la tasa de retención:

$$R(\%) = \frac{c}{c_0} \times 100 \text{ (Ecuación 4)}$$

en la que R es la tasa de retención de azul de metileno de la muestra de membrana, c es la  
 30 concentración de azul de metileno de la solución acuosa de azul de metileno que fluye fuera del extremo de salida, y c<sub>0</sub> es la concentración de azul de metileno de la solución acuosa de azul de metileno en el depósito de membrana.

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia a la tracción promedio (MPa) (23 °C)	Alargamiento de rotura (%)	Flujo de agua ( $L \cdot m^{-2} \cdot MPa^{-1} \cdot h^{-1}$ )	Tasa de retención de azul de metileno (%)
Ejemplo 1	150,9	100	139,2	56
<b>Ejemplo 2</b>	101,1	60	144,5	19
<b>Ejemplo 3</b>	129,3	76	100,7	47
<b>Ejemplo 4</b>	104,1	58	135,5	39
<b>Ejemplo 5</b>	136,9	90	99,7	49
<b>Ejemplo 6</b>	149,5	93	94,8	41
<b>Ejemplo 7</b>	143,2	80	112,4	38
<b>Ejemplo 8</b>	141,1	93	130,2	52
<b>Ejemplo 9</b>	132,1	86	128,9	36
<b>Ejemplo 10</b>	134,5	87	105,9	62
referencia	89,7	55	103,6	34

Se puede observar en la tabla 2 que los ejemplos 1-10 tienen una resistencia a la tracción promedio y alargamiento de rotura mayores que los del ejemplo de referencia, lo que indica que la adición de lignina puede mejorar la propiedad mecánica de la membrana.

Además, los resultados comparativos obtenidos comparando los flujos de agua y las tasas de retención de azul de metileno entre los ejemplos 1-10 y el ejemplo de referencia indican que: con la adición de una cantidad apropiada de lignina en la solución de membrana de moldeado de la presente invención, la tasa de retención de la membrana de ultrafiltración de la presente invención se mejora bajo la circunstancia de que el flujo se mantiene constante.

En combinación con las tablas 1 y 2, se obtiene la siguiente conclusión: en los ejemplos 1-3, las concentraciones en masa de la polietersulfona son de un 32 %, 20 % y 50 %, respectivamente, mientras que las otras condiciones experimentales son las mismas. Se puede observar que el ejemplo 1 tiene la resistencia a la tracción promedio, el alargamiento de rotura, el flujo de agua y la tasa de retención de azul de metileno mejores que los de los ejemplos 2 y 3, lo que indica que la concentración en masa preferente de polietersulfona es de un 32 %.

En los ejemplos 1, 4 y 5, se puede observar que el ejemplo 1 tiene la resistencia a la tracción promedio, el alargamiento de rotura, el flujo de agua y la tasa de retención de azul de metileno mejores que los del ejemplo 4 y del ejemplo 5, lo que indica que la promedio en masa preferente de lignina y polietersulfona es de 0,5:1.

5

En los ejemplos 1, 6 y 7, se puede observar que el ejemplo 1 tiene la resistencia a la tracción promedio, el alargamiento de rotura, el flujo de agua y la tasa de retención de azul de metileno mejores que los de los ejemplos 6 y 7, lo que indica que la promedio en masa preferente de PVP y polietersulfona es de 0,05:1.

10

Comparando los ejemplos 1 y 8, se puede observar que el ejemplo 1 tiene la resistencia a la tracción promedio, el alargamiento de rotura, el flujo de agua y la tasa de retención de azul de metileno mejores que los del ejemplo 8, lo que indica que la segunda temperatura, la tercera temperatura, la primera humedad y la segunda humedad son preferentemente 20 °C, 20 °C, 20 % y 20 %, respectivamente.

15

Comparando los ejemplos 1, 9 y 10, se puede observar que el ejemplo 1 tiene la resistencia a la tracción promedio, el alargamiento de rotura, el flujo de agua y la tasa de retención de azul de metileno mejores que los de los ejemplos 9-10, lo que indica que la primera temperatura, el primer período, el segundo período y el tercer período son preferentemente 65 °C, 8 h, 15 s y 10 min, respectivamente.

20

En conclusión, en comparación con el ejemplo de referencia, los ejemplos 1-10 son preferentes; el ejemplo 1, ejemplo 4, ejemplo 7 y ejemplo 8 son más preferentes; y el ejemplo 1 es el más preferente.

25

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una membrana de ultrafiltración, que comprende las siguientes etapas:
- 5 disolver polietersulfona, lignina y polivinilpirrolidona en N,N-dimetilacetamida a una primera temperatura para formar una solución de membrana de moldeo inicial, y dejar reposar para desespumar a una segunda temperatura y una primera humedad durante un primer período para obtener una solución de membrana de moldeo tratada;
- 10 verter la solución de membrana de moldeo tratada sobre un sustrato de vidrio y obtener una membrana en estado líquido con un espesor de 150-250  $\mu\text{m}$  usando un aplicador de membrana;
- 15 permitir que la membrana en estado líquido se volatilice a una tercera temperatura y una segunda humedad durante un segundo período y disponer el sustrato de vidrio, junto con la membrana en estado líquido formada sobre él, en un baño de coagulación para permitir que la membrana en estado líquido solidifique para obtener una membrana en estado sólido; y retirar la membrana en estado sólido del baño de coagulación, secar al aire y secarla en un horno de secado durante un tercer período para obtener la membrana de ultrafiltración.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que
- 20 la primera temperatura es de 50-90 °C;
- la segunda temperatura es de 15-25 °C;
- la tercera temperatura es de 15-25 °C;
- la primera humedad es de un 10 %-30 %;
- la segunda humedad es de un 10 %-30 %;
- 25 el primer período es de 6-10 horas;
- el segundo período es de 10-120 segundos; y
- el tercer período es de 60 minutos.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la solución de membrana
- 30 de moldeo tratada
- la concentración en masa de la polietersulfona es de un 20 %-40 %,
- la proporción en masa entre la lignina y la polietersulfona es de 0,1-1:1, y
- la proporción en masa entre la polivinilpirrolidona y la polietersulfona es de 0,01-0,1:1.
- 35 4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la tercera etapa, el baño de coagulación es agua desionizada.

5. Membrana de ultrafiltración preparada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.



- ②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201731315  
②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 13.11.2017  
③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	ZHAODONG DING et al. "Effect of lignin-cellulose nanofibrils on the hydrophilicity and mechanical properties of polyethersulfone ultrafiltration membranes". High Performance Polymers, 2016, Vol. 28, Páginas 1192 - 1200, ISSN 0954-0083 (print), <DOI: doi: 10.1177/0954008315621611>. Ver resumen; página 1193, columna 2.	1-5
Y	CN 105070870 A (UNIV TIANJIN POLYTECHNIC) 18/11/2015, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 07/05/2018] DW 201726, 201614, N° de acceso 2015-75174; párrafo 4.	1-5
Y	VILAKATI, G. D. et al. "Probing the mechanical and thermal properties of polysulfone membranes modified with synthetic and natural polymer additives". Polymer Testing, 2014, Vol. 34, Páginas 202-210, <DOI: org/10.1016/j.polymertesting.2014.01.014>. Ver resumen; apartado 4.5.	1-5
A	CN 2016188051 A1 (CHENDU NEW KELI CHEM SCI CO LTD) 11/08/2016, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 08/05/2018] DW 201654, N° de acceso 2015-46557.	1-5
A	VILAKATI G D et al. "Relating thin film composite membrane performance to support membrane morphology fabricated using lignin additive". Journal of Membrane Science, 2014, Vol. 469, Páginas 216 - 224, ISSN 0376-7388 (print), <DOI: doi:10.1016/j.memsci.2014.06.018>. Ver resumen; conclusiones.	1-5

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:

Fecha de realización del informe  
07.05.2018

Examinador  
N. Martín Laso

Página  
1/2

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01D67/00** (2006.01)

**B01D69/02** (2006.01)

**B01D71/68** (2006.01)

**B01D71/62** (2006.01)

**B01D71/74** (2006.01)

**B01D61/14** (2006.01)

**B01D61/18** (2006.01)

**B01D61/20** (2006.01)

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, TXT-DB, NPL, XPESP, BIOSIS, CAS