

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 340**

51 Int. Cl.:

**B01D 61/00** (2006.01)

**B01D 67/00** (2006.01)

**B01D 69/14** (2006.01)

**C08J 5/22** (2006.01)

**B01D 61/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.08.2010 PCT/US2010/046777**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011 WO11025867**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.08.2010 E 10812611 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 2470290**

54 Título: **Membranas de intercambio iónico**

30 Prioridad:

**26.08.2009 US 237076 P**

**26.08.2009 US 237084 P**

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

**16.03.2020**

73 Titular/es:

**EVOQUA WATER TECHNOLOGIES PTE. LTD.**

**(100.0%)**

**28 Tuas Avenue 8**

**Singapore 639243, SG**

72 Inventor/es:

**LIN, JUCHUI, RAY y**

**GU, GEORGE, Y.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 748 340 T3

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).

## DESCRIPCIÓN

Membranas de intercambio iónico

**Campo de la invención**

5 Las realizaciones de la presente invención proporcionan membranas de intercambio iónico y procedimientos para su fabricación. Las membranas de electrodiálisis descritas en la presente memoria combinan baja resistencia y alta permeabilidad, lo que las hace altamente eficaces en aplicaciones de desalinización de agua, particularmente en desalinización de agua de mar. Las membranas de intercambio iónico descritas en la presente memoria se realizan al polimerizar uno o más monómeros ionógenos monofuncionales, opcionalmente un monómero neutro con al menos un monómero multifuncional en los poros de un sustrato poroso.

**10 Antecedentes de la invención**

15 Las membranas de intercambio iónico transportan cationes o aniones bajo un potencial eléctrico o químico. Las membranas de intercambio iónico tienen grupos cargados negativa o positivamente unidos al material polimérico que constituye la mayor parte de la membrana. El contraión de cada uno es el ion transferible. Una membrana de intercambio catiónico tendrá cargas negativas fijas y cationes móviles con carga positiva. Del mismo modo, las membranas de intercambio aniónico tendrán grupos fijos con carga positiva y aniones móviles con carga negativa. Las propiedades de la membrana de intercambio iónico están controladas por la cantidad, tipo y distribución de los grupos iónicos fijos. Estas membranas se pueden describir como membranas de ácido fuerte y de base fuerte, o de ácido débil y de base débil. Las membranas de intercambio catiónico de ácido fuerte tienen generalmente grupos de ácido sulfónico como el grupo cargado, mientras que, para las membranas de ácido débil, el ácido carboxílico constituye típicamente el grupo cargado fijo. Las aminas cuaternarias y terciarias producen respectivamente los grupos fijos con carga positiva en membranas de intercambio aniónico de bases fuertes y débiles.

20 Entre las aplicaciones más importantes de las membranas de intercambio iónico se encuentran la desalinización de agua por electrodiálisis (ED), como fuentes de generación de energía en electrodiálisis inversa y como separadores en las celdas de combustible. Otras aplicaciones incluyen la recuperación de iones metálicos en las industrias de la galvanoplastia y de acabado de metales y diversas aplicaciones en la industria de alimentos y bebidas.

25 La electrodiálisis desaliniza el agua mediante la transferencia de iones y algunos compuestos orgánicos cargados a través de membranas selectivas de aniones y cationes emparejadas bajo la fuerza motriz de un voltaje de corriente continua. Un aparato de ED consiste en membranas selectivas de aniones y selectivas de cationes, eléctricamente conductoras y sustancialmente impermeables al agua, dispuestas como paredes opuestas de una celda. Las celdas adyacentes forman un par de celdas. Los apilamientos de membrana consisten en muchos, a veces cientos de pares de celdas, y un sistema de ED puede consistir en muchos apilamientos. Cada apilamiento de membranas tiene un ánodo de CC (corriente continua) en un extremo del apilamiento y un cátodo de CC en el otro extremo. Bajo un voltaje de CC, los iones se mueven al electrodo de carga opuesta.

30 Un par de celdas consta de dos tipos de celdas, una celda diluyente y una celda concentradora. Como ejemplo ilustrativo, se proporciona un par de celdas con una pared de membrana de transferencia de cationes común y dos paredes de membrana de transferencia de aniones que forman las dos celdas. Es decir, una primera membrana de transferencia de aniones y la membrana de transferencia de cationes forman la celda diluyente y la membrana de transferencia de cationes y una segunda membrana de aniones forman la celda concentradora. En la celda diluyente, los cationes pasarán a través de la membrana de transferencia de cationes frente al ánodo, pero serán detenidos por la membrana de transferencia de aniones emparejada de la celda concentradora en esa dirección frente al cátodo. De manera similar, los aniones pasan a través de la membrana de transferencia de aniones de la celda diluyente frente al cátodo, pero serán detenidos por la membrana de transferencia de cationes del par adyacente frente al ánodo. De esta manera, se eliminará la sal en una celda diluyente y en las celdas concentradoras adyacentes los cationes entrarán desde una dirección y los aniones desde la dirección opuesta. El flujo en el apilamiento está dispuesto de modo que los flujos diluido y concentrado se mantengan separados y se produzca una corriente de agua desalinizada a partir del flujo diluido.

35 En el procedimiento de ED, el material se acumula comúnmente en la superficie de la membrana en la dirección del campo eléctrico, lo que puede, y generalmente reduce la eficacia del procedimiento. Para combatir este efecto, se desarrolló la electrodiálisis reversible (EDR) y es el principal método utilizado en la actualidad. En la EDR, los electrodos se invierten en polaridad de forma regular, por ejemplo, cada quince a sesenta minutos. Los flujos diluido y concentrado también se cambian simultáneamente, convirtiéndose el concentrado en el flujo diluido y viceversa. De esta manera, se retiran y expulsan los depósitos contaminantes.

40 Una vez que la concentración en las celdas de dilución cae por debajo de aproximadamente 2,000 miligramos/litro (mg/l), la resistencia eléctrica está en un nivel que la demanda de energía se vuelve cada vez más costosa. Para superar esto y poder producir agua de alta calidad, se desarrolló la electrodesionización (EDI), a veces denominada electrodesionización continua (CEDI). En este método, las celdas se llenan con medios de intercambio iónico, generalmente gránulos de resina de intercambio iónico. Los medios de intercambio iónico son órdenes de magnitud más conductores que la disolución. Los iones son transportados por lo gránulos a la superficie de la membrana para

5 transferirlos a las celdas concentradas. La EDI tiene la capacidad de producir agua más pura que ED a menos potencia cuando se reduce suficientemente la concentración de alimentación. Los procedimientos de ED para la desalinización del agua tienen ventajas sobre la ósmosis inversa RO. Requieren menos tratamiento previo, lo que reducirá los costes operativos. Presentan una mayor recuperación de agua del producto y una mayor concentración de salmuera, es decir, hay menos salmuera que desechar.

Las membranas selectivas univalentes o selectivas monovalentes transfieren principalmente iones monovalentes. Las membranas de transferencia catiónica selectivas monovalentes transfieren principalmente sodio, potasio, etc. Asimismo, las membranas aniónicas selectivas monovalentes transfieren iones tales como cloruro, bromuro, nitrato, etc.

10 La ósmosis inversa (RO) domina la producción de agua dulce a partir de agua de mar mediante procedimientos de membrana. Si bien la electrodiálisis (ED) se utiliza para el agua salobre y la desalinización de aguas residuales, se considera generalmente demasiado costosa para su uso con el agua de mar. Con el fin de ser competitivos con RO, ED y EDR requerirán una resistencia de membrana inferior a 1 ohm-cm<sup>2</sup>, preferiblemente inferior a 0,8 ohm-cm<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente inferior a 0,5 ohm-cm<sup>2</sup>. Se desea una permselectividad iónica superior al 90 %, más preferiblemente superior al 95 %, y lo más preferiblemente superior al 98 %. La membrana debe tener una larga vida útil, ser físicamente fuerte y químicamente duradera y de bajo coste.

20 La electrodiálisis inversa (RED) convierte la energía libre generada al mezclar las dos disoluciones acuosas de diferentes salinidades en energía eléctrica. Cuanto mayor es la diferencia en salinidad, mayor es el potencial para la generación de energía. Por ejemplo, los investigadores han estudiado RED utilizando agua del Mar Muerto y agua dulce o de mar. Los investigadores en Holanda han mezclado el agua del río que ingresa al mar y al agua de mar. Las membranas de RED tendrán preferiblemente una baja resistencia eléctrica y una alta selectividad de co-iones y una larga vida útil, resistencia aceptable y estabilidad dimensional y, lo que es más importante, de bajo coste.

25 La membrana electrolítica de polímero (PEM) es un tipo de membrana de intercambio iónico que sirve tanto de electrolito como de separador para evitar la mezcla física directa del hidrógeno procedente del ánodo y el oxígeno suministrado al cátodo. Una PEM contiene grupos cargados negativamente, generalmente grupos de ácido sulfónico, unidos o como parte del polímero que forma la PEM. Los protones migran a través de la membrana saltando de una carga negativa fija a otra para penetrar la membrana.

30 Los requisitos de la PEM incluyen estabilidad química, térmica y electroquímica, y estabilidad mecánica y resistencia adecuadas cuando se expanden y están bajo tensión mecánica. Otros requisitos incluyen baja resistencia, bajo o preferiblemente ningún transporte de metanol en celdas de combustible de metanol directo (DMFC), y bajo coste.

El desarrollo de membranas de intercambio iónico requiere una optimización de las propiedades con el fin de superar los efectos competitivos. Las membranas de intercambio iónico para la desalinización del agua han tenido que cumplir tradicionalmente cuatro características principales para ser consideradas exitosas. Estas son;

35 Baja resistencia eléctrica para reducir la caída de potencial durante el funcionamiento y aumentar la eficiencia energética.

Alta permselectividad, es decir, alta permeabilidad a los contraiones, pero aproximadamente impermeable a los coiones.

Alta estabilidad química --- capacidad para soportar un pH de 0 a 14 y productos químicos oxidantes

40 Resistencia mecánica --- La membrana debe tener la capacidad de soportar las tensiones de ser manipulada mientras se fabrica en un módulo u otro dispositivo de procesamiento. La membrana también debe tener una buena estabilidad dimensional en funcionamiento y no expandirse o encogerse excesivamente cuando el fluido que entra en contacto cambia de concentración o temperatura.

45 Los desarrolladores de membranas han reconocido que, para una determinada química utilizada para producir una membrana de intercambio iónico, una membrana más delgada daría una menor resistencia y también permitiría más área de membrana por unidad de volumen del dispositivo. Sin embargo, las membranas más delgadas son más susceptibles al cambio dimensional de los efectos ambientales, tales como los cambios en la concentración iónica de los fluidos en contacto con ellos o los cambios de temperatura de funcionamiento. Además, desarrollar y producir membranas sin defectos es más difícil para el caso de las membranas más delgadas porque hay menos margen de error durante la producción de las membranas, como lo es para las membranas más gruesas donde el espesor de la membrana cubre defectos que se pueden producir durante la formación de las membranas.

50 La patente de EE. UU. 7.226.646 describe una membrana conductora de iones que comprende una región conductora de iones y una región no conductora de iones. La región conductora de iones está formada por una pluralidad de canales que se extienden a través de la membrana llena con material conductor de iones. Los canales se pueden formar en la lámina de sustrato mediante varios métodos, tales como perforación, grabado químico, o punzonado, para proporcionar canales directos.

Las disposiciones preferidas de los canales son matrices cuadradas, rectangulares, triangulares o hexangulares. Los polímeros ionogénicos se depositan en los canales para formar las regiones conductoras de iones. En algunas realizaciones, se une una capa externa a la superficie del sustrato, o se aplica un revestimiento sobre una o ambas superficies.

5 La patente de EE. UU. 7.649.025 describe una membrana de intercambio iónico de material compuesto que comprende una membrana de soporte y una composición de resina de intercambio iónico dentro de los poros del sustrato. La resina de intercambio iónico es una clase específica de poliéteres aromáticos. En la patente de EE. UU. 7.537.852 relacionada, la membrana porosa es una membrana de polibenzazol.

10 La patente de EE. UU. 7.550.216 describe una membrana de electrolito de polímero sólido de material compuesto que comprende un sustrato de polímero poroso interpenetrado con un material conductor de iones soluble en agua. El sustrato polimérico poroso comprende un homopolímero o copolímero de un polímero cristalino líquido tal como un polímero de polibenzazol (PBZ) o de poliaramida. Los polímeros de polibenzazol preferidos incluyen polibenzoxazol (PBO) polibenzotiazol (PBT) y polibenzimidazol (PBI). Los polímeros de poliaramida preferidos incluyen polímero de polipara-fenileno tereftalamida (PPTA). En otras realizaciones preferidas, el sustrato polimérico comprende un polímero aromático termoplástico o termoestable. El material conductor de iones comprende un homopolímero soluble en agua o un copolímero soluble en agua de al menos uno de un polímero aromático conductor de iones sulfonado.

15 WL Gore & Associates, Inc. (Newark, DE) describe, en la patente de EE. UU. 6.254.978, una membrana de material compuesto integral que tiene una membrana polimérica porosa impregnada con un material de intercambio de iones perfluoro para hacer oclusivos los microporos de la membrana y un tensioactivo que tiene un peso molecular superior a 100 en el que el espesor de la membrana de material compuesto es inferior a 0,025 mm. La patente de EE. UU. 5.547.551 describe una membrana de material compuesto que comprende un soporte de membrana de politetrafluoroetileno expandido impregnado con material de intercambio iónico, que tiene un espesor total de menos de 0,025 mm. Las patentes de EE. UU. 5.599.614 y 5.635.041 también describen membranas de material compuesto que comprenden sustratos de PTFE expandido microporosos impregnados con Nafion® (E.I. DuPont Wilmington DE).  
20 Las membranas Gore-Select® (W.L. Gore & Associates, Inc., Elkton, MD) son membranas de material compuesto que comprenden una membrana de PTFE expandido microporoso que tiene un material de intercambio iónico impregnado en ella.

25 La patente de EE. UU. 6.110.333 describe una membrana de material compuesto que comprende un polímero de intercambio iónico y un soporte de polímero de politetrafluoroetileno expandido que tiene una microestructura porosa de fibrillas poliméricas, siendo dicho polímero de politetrafluoroetileno expandido al menos aproximadamente 85 % cristalino.

30 El documento de patente US 6.689.501 describe una membrana de material compuesto para usar en un conjunto de electrodo de membrana de celda de combustible que comprende un sustrato polimérico poroso y un material de intercambio catiónico impregnante que llena parcialmente el sustrato, de manera que el sustrato comprende una  
35 primera región que tiene poros sustancialmente llenos con el impregnante, y una segunda región sustancialmente porosa. El material de intercambio catiónico cubre una superficie del sustrato en una capa superficial densa, contigua a la primera región del sustrato. El sustrato tiene más del 10 % de porosidad residual, y la membrana de material compuesto es sustancialmente impermeable a los gases y tiene al menos una superficie principal sustancialmente porosa. La patente de EE. UU. 5.985.942 describe membranas de material compuesto que comprenden un sustrato  
40 poroso y materiales de intercambio iónico que comprenden polímeros y copolímeros de trifluoroestireno sustituidos.

45 La Universidad McMaster tiene dos patentes estadounidenses relacionadas con membranas de material compuesto que tienen polielectrolitos o hidrogeles unidos o reticulados alrededor de elementos estructurales de soporte poroso. La patente de EE. UU. 6.258.276 describe membranas cargadas que comprenden un sustrato poroso y un polielectrolito o hidrogel reticulados situados en los poros del sustrato. La patente describe la polimerización en los poros del sustrato de un monómero o una mezcla de monómeros con un agente de reticulación, seleccionándose el monómero o al menos uno de la mezcla de monómeros de aquellos monómeros que contienen un grupo funcional que proporciona un sitio de intercambio iónico y aquellos que contienen un grupo que es susceptible a una reacción química por la cual dichos grupos funcionales se introducen posteriormente en el polímero formado *in situ*. Alternativamente, se puede formar un polielectrolito o hidrogel no reticulado en los poros del sustrato como se describe  
50 y se reticula posteriormente.

55 La patente de EE. UU. 7.247.370 proporciona una membrana asimétrica compuesta de un sustrato microporoso cuyos poros contienen un gel reticulado, preferiblemente un hidrogel o un gel de polielectrolito, situado en los poros del sustrato, donde la densidad del gel reticulado es mayor o adyacente a una superficie principal de la membrana que la densidad en la otra superficie principal para que haya un gradiente de distribución de gel desde una superficie principal de la membrana hacia la otra superficie principal de la membrana.

El documento de patente US 5.510.394 describe un procedimiento en el que una lámina polimérica sólida que se ha fundido o extruido con un porcentaje fijo de un plastificante de éster de alto punto de ebullición se sumerge o se pone en contacto de otro modo con uno o más monómeros junto con una pequeña fracción de un monómero bifuncional reticulante tal como divinilbenceno. Los monómeros intercambian con los plastificantes de alto punto de ebullición y

se polimerizan dentro de los intersticios de las películas base. Los monómeros pueden ser monómeros que contienen iones, o monómeros que se pueden convertir después de la polimerización en membranas de intercambio iónico mediante, por ejemplo, sulfonación de grupos fenilo o aminación por aminas terciarias de grupos clorometilo unidos a polímeros aromáticos. El documento de patente WO2010/013861 describe una membrana de material compuesto de intercambio aniónico que se produce impregnando una película porosa con un monómero a base de estireno, un monómero a base de vinilbenceno, un agente de reticulación y un iniciador, y después de la polimerización, funcionalizando el polímero reticulado resultante mediante la adición de iones de amonio.

Se conocen membranas que tienen polímeros cargados. Las membranas cargadas, generalmente cargadas negativamente, se utilizan para la nanofiltración. Dichas membranas están hechas para tener una alta permeabilidad al agua. Dichas membranas no serían adecuadas para la ED ya que tendrían un alto flujo osmótico debido a su alta permeabilidad al agua. Este efecto daría poco rechazo de coión. Las membranas para celdas de combustible están diseñadas para transportar iones de hidrógeno y no son adecuadas para transferir iones más grandes.

### Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra la relación entre voltios/par de celda y sólidos disueltos totales en la disolución de alimentación para el ensayo descrito en el Ejemplo 7.

La Figura 2 muestra la construcción de la celda de ensayo de membrana y el electrodo de referencia.

### Compendio de la invención

En la presente memoria se describen nuevas membranas de intercambio iónico para electrodiálisis que tienen una combinación beneficiosa de alta eficiencia energética, lo que da como resultado bajos costes operacionales y alta permselectividad. Las membranas son útiles para la desalinización de agua, y son adecuadas para la desalinización del agua de mar.

Las membranas se producen mediante un procedimiento que comprende elegir un sustrato poroso adecuado, saturar las regiones porosas del sustrato con una disolución que comprende un monómero ionogénico monofuncional, un monómero multifuncional, y un iniciador de polimerización, eliminar el exceso de disolución de las superficies del sustrato al tiempo que se deja el volumen poroso saturado con disolución, iniciar la polimerización mediante la aplicación de calor, luz ultravioleta o radiación ionizante, opcionalmente en ausencia de prácticamente todo el oxígeno, para formar un polímero de transferencia de iones reticulados que llena sustancialmente por completo los poros del sustrato.

La presente invención describe una membrana de intercambio iónico para electrodiálisis que comprende un soporte de membrana microporoso que tiene un primer lado poroso y un segundo lado poroso y una estructura porosa continua que se extiende desde dicho primer lado hasta dicho segundo lado, y un polímero de transferencia de iones reticulado que llena completamente dicha estructura porosa, dicho polímero formado en la estructura porosa y que comprende el producto de polimerización de uno o más monómeros ionogénicos, un monómero neutro y un monómero de reticulación multifuncional, en el que el monómero neutro se selecciona del grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y cloruro de vinilbencilo, siendo el monómero ionogénico una especie de monómero que tiene al menos un grupo cargado unido covalentemente, y en el que el soporte microporoso se produce a partir de poliolefinas o fluoruro de polivinilideno.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la poliolefina es polipropileno, polietileno de alto peso molecular, o polietileno de peso molecular ultra alto.

De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, los soportes son preferiblemente mayores de 55 micrómetros y menores de 155 micrómetros de espesor; de acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, el soporte poroso tiene un espesor mayor de 20 micrómetros y menor de 55 micrómetros.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el polímero de transferencia de iones es un polímero de transferencia de cationes.

Las realizaciones de membrana de intercambio de cationes descritas tienen resistividades no mayores de 1,0 Ohm-cm<sup>2</sup>, preferiblemente no mayores de 0,5 ohm-cm<sup>2</sup>. Las realizaciones preferidas de las membranas de intercambio catiónico tienen permselectividades mayores de aproximadamente 95 %.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el polímero de transferencia de iones reticulado se forma por polimerización de metacrilato de 2-sulfoetilo (2-SEM) o ácido de 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (AMPS), el monómero neutro y el monómero reticulante para formar una membrana de intercambio catiónico, en donde el monómero neutro. De acuerdo con un aspecto particular de esta realización el monómero neutro es acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo; de acuerdo con otro aspecto particular de esta realización, el monómero neutro es acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo y el monómero reticulante es dimetacrilato de etilenglicol.

Las realizaciones de membrana de intercambio aniónico descritas tienen resistividades no mayores que 1,0 ohm-cm<sup>2</sup>,

- preferiblemente no mayores que 0,5 ohm-cm<sup>2</sup>. Las realizaciones preferidas de las membranas de intercambio aniónico tienen permselectividades superiores a aproximadamente 90 %, más preferiblemente superiores a aproximadamente 95 %. Los monómeros ionogénicos preferidos para la producción de membranas de intercambio aniónico son cloruro de metacrilato de trimetilamonio metilo reticulado con dimetacrilato de etilenglicol, o el producto de reacción de metacrilato de glicidilo/N,N-dimetiletetilendiamina reticulado con dimetacrilato de etilenglicol, y el polímero de transferencia de iones reticulado formado por la polimerización de N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina y di(cloruro de vinilbencilo (una sal cuaternaria de N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina y cloruro de vinilbencilo) o 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano y di(cloruro de vinilbencilo) (una sal cuaternaria de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) y cloruro de vinilbencilo).
- 10 El monómero neutro preferido es acrilato hidroxietilo y metacrilato de hidroximetilo.

### Descripción detallada de la invención

Las membranas descritas en la presente memoria se desarrollaron en respuesta a la necesidad de membranas y sistemas de electrodiálisis de bajo coste para la desalinización de agua, más particularmente, para membranas y sistemas de electrodiálisis de bajo coste y energéticamente eficientes para la desalinización de agua de mar.

- 15 A través de una experimentación diligente y extensa, los autores de la presente invención han descubierto que el intercambio catiónico superior (CSM) o las membranas de intercambio aniónico (AEM) se producen mediante los métodos y procedimientos descritos en esta memoria. Ante el problema del desarrollo de membranas de intercambio iónico adecuadas para desalinizar económicamente el agua de mar, los autores de la presente invención se dieron cuenta de que se requería una membrana mecánicamente fuerte con baja resistencia eléctrica y alta permselectividad.
- 20 Además, se concluyó que para lograr baja resistencia se requeriría una membrana delgada.

- Una buena resistencia mecánica permite que la membrana resista las tensiones de un procedimiento continuo de fabricación de membrana, y se fabrique y selle en el dispositivo o módulo de retención de membrana final sin daño manifiesto o daño oculto que podría aparecer después de algún tiempo de uso. Además, la resistencia mecánica abarca una alta estabilidad dimensional. La membrana ED debe mostrar una variación mínima en las dimensiones mientras funciona como un aparato de desalinización, durante los regímenes de limpieza, desinfección o descontaminación, o durante el transporte o durante el almacenamiento. La alta estabilidad direccional a los cambios en el contenido iónico o de la temperatura, por ejemplo, del fluido que entra en contacto con la CEM es importante porque durante las variaciones operacionales en la distancia entre los pares de membranas puede dar lugar a ineficacias actuales. Los cambios en las dimensiones durante la electrodiálisis también pueden producir tensiones en la membrana de ED restringida que dan lugar a defectos de membrana y bajo rendimiento.
- 25
- 30

- La baja resistencia reduce la energía eléctrica requerida para desalinizar y reduce el coste operativo. La resistencia específica de la membrana se mide en Ohm-centímetros ( $\Omega$  cm). Una medida de ingeniería más conveniente es Ohm-cm<sup>2</sup> ( $\Omega$  cm<sup>2</sup>). La resistencia se puede medir usando una celda que tiene dos electrodos de área conocida, utilizándose típicamente platino o grafito negro, con la muestra de membrana de área conocida entre ellos en una disolución electrolítica. Los electrodos no tocan la membrana. La resistencia de la membrana se estima restando la resistencia del electrolito sin la membrana del resultado del ensayo con la membrana en su lugar. La resistencia también se puede medir determinando un voltaje frente a una curva de corriente en una celda que tiene dos cámaras bien agitadas separadas por la membrana. Un electrodo de calomel mide la caída de potencial a través de la membrana. La pendiente de la caída de potencial frente a las curvas de corriente se puede obtener variando el voltaje y midiendo la corriente. También se puede usar la impedancia electroquímica. En este método, se aplica corriente alterna por toda la membrana. La medición a una frecuencia única proporciona datos relacionados con las propiedades electroquímicas de la membrana. Mediante el uso de variaciones de frecuencia y amplitud, se puede obtener información estructural detallada. En la presente memoria, la resistencia se definirá mediante los métodos descritos en la sección experimental.
- 35
- 40

- 45 La permselectividad se refiere al transporte relativo de contraiones a coiones durante la electrodiálisis. Para una membrana de intercambio catiónico ideal, sólo iones cargados positivamente pasarían por la membrana, dando una permselectividad de 1,0. La permselectividad se encuentra al medir el potencial por toda la membrana mientras separa las disoluciones salinas monovalentes de diferentes concentraciones. El método y los cálculos utilizados en la presente memoria se describen en la sección experimental.

- 50 Para cumplir estos fines iniciales, los autores de la presente invención desarrollaron un tipo de membrana de material compuesto de intercambio iónico en la que un polímero reticulado que tiene grupos iónicos cargados unidos está presente en los poros de un sustrato de membrana microporoso. El sustrato de membrana porosa tiene preferiblemente menos de aproximadamente 155 micrómetros de espesor, más preferiblemente menos de aproximadamente 55 micrómetros de espesor

- 55 Se prefieren las membranas de sustrato que tengan una porosidad mayor de aproximadamente 45 %, siendo las que tienen porosidades mayores de aproximadamente 60 %. En los casos más preferidos, las membranas de sustrato tienen porosidades mayores de aproximadamente 70 %. Las membranas de sustrato preferidas tienen un tamaño de poro nominal de aproximadamente 0,05 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros, siendo un intervalo más

preferido de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 1,0 micrómetros. Los sustratos porosos más preferidos tienen un tamaño de poro nominal de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 0,2 micrómetros.

5 Los soportes de membrana microporosos se pueden fabricar a partir de poliolefinas, polifluoruro de vinilideno, u otros polímeros. Una clase de sustratos preferidos comprende membranas de poliolefina delgadas fabricadas principalmente para su uso como separadores de batería. Una clase de sustrato más preferida son los separadores de batería delgados fabricados a partir de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE).

10 Para producir las membranas de intercambio iónico deseadas, los autores de la presente invención desarrollaron un método para colocar el polímero cargado reticulado en los poros del sustrato mediante la polimerización del polímero reticulado en estos poros. El método comprende saturar el sustrato poroso con una disolución de monómero cargado, monómero multifuncional, (por ejemplo, un agente de reticulación) e iniciador de polimerización. En la presente memoria se utiliza el término monómero ionogénico para definir una especie de monómero que tiene al menos un grupo cargado unido covalentemente. El grupo cargado puede ser cargado positivamente o negativamente. El polímero reticulado se puede producir polimerizando un monómero cargado multifuncional. La polimerización se inició por calor o por luz UV. Los monómeros monofuncionales son monómeros que tienen un sólo sitio para llevar adelante la reacción de polimerización. Los monómeros multifuncionales tienen más de un sitio de reacción de polimerización y, por lo tanto, pueden formar polímeros reticulados o en red.

20 El siguiente método de laboratorio se utilizó para investigar la formulación y los efectos del procedimiento mediante la producción de pequeños cupones para ensayos de resistividad y permselectividad. Se cortaron con troquel sustratos de membrana porosa de 43 mm de diámetro. También se troquelaron discos algo más grandes (de 50 mm o 100 mm de diámetro) de láminas de poliéster transparentes. Por lo general, se utilizó un platillo de pesaje de aluminio de 105 mm para sostener un conjunto de cupones. Los cupones se colocaron entre dos discos de película de poliéster. Primero, se humedecieron completamente los cupones de sustrato con una disolución de monómero para formar una muestra de ensayo. Esto se hizo añadiendo la disolución formulada al platillo de aluminio y sumergiendo en la disolución un disco de película de poliéster con un cupón de sustrato adherido a este disco de modo que se saturara el soporte poroso. A continuación, se retiró el soporte saturado de la disolución de monómero y se colocó sobre una pieza de película de poliéster. Se retiraron las burbujas de aire del cupón, por ejemplo, alisando o apretando el cupón con una herramienta adecuada, tal como una pequeña varilla de vidrio, o con la mano. Después se colocó un segundo disco de poliéster sobre el primer cupón y se alisó para obtener un contacto de superficies completo entre el cupón y las capas de película de poliéster inferior y superior. Luego, se colocó un segundo sustrato poroso sobre la película de poliéster superior y se repitió la saturación, el alisado y la adición de una capa superior de película de poliéster para formar un estratificado multicapa de dos cupones y tres capas protectoras de película de poliéster. Un ensayo experimental típico podría tener un estratificado multicapa de 10 o más capas de cupones de sustrato saturado. El borde del platillo de aluminio se puede doblar hacia adentro para mantener el conjunto de disco/cupón si fuese necesario.

35 El platillo y el conjunto se colocaron posteriormente en una bolsa sellable, típicamente una bolsa de polietileno con cierre hermético y se añadió una baja presión positiva de gas inerte, generalmente nitrógeno, antes de cerrar la bolsa. La bolsa que contenía el conjunto de platillo y cupón se colocó en un horno a 80 °C durante hasta 30 minutos. Luego se retiró la bolsa y se enfrió, y los cupones de membrana de intercambio catiónico ahora reaccionados se colocaron en una disolución de NaCl 0,5 N a una temperatura de 40 °C a 50 °C durante al menos 30 minutos, encontrándose satisfactorio el remojo en NaCl de hasta 18 horas. Los monómeros que contenían grupos cargados negativamente útiles para producir membranas de intercambio catiónico de la presente invención incluyen como ejemplos representativos, sin estar limitados por dichos ejemplos; monómeros acrílicos sulfonados adecuados para proporcionar capacidad de intercambio catiónico; por ejemplo, metacrilato de 2-sulfoetilo (2-SEM), ácido 2-propilacrilico, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (AMPS), metacrilato de glicidilo sulfonado, metacrilato de 3-sulfopropilo, 1-aliloxi-2-hidroxipropil sulfonato de sodio y similares; otros monómeros a modo de ejemplo son ácido acrílico y metacrílico o sus sales, estirenosulfonato de sodio, ácido estirenosulfónico, cloruro de vinilbencilo sulfonado, 1-aliloxi-2-hidroxipropil sulfonato de sodio, ácido 4-vinilbenzoico, ácido tricloroacrilico, ácido vinilfosfórico y ácido vinilsulfónico. Los monómeros preferidos son 2-sulfoetilmetacrilato (2-SEM), ácido estirenosulfónico y sus sales, y ácido 2-acrilamida-2-metil-propanosulfónico (AMPS).

55 Los monómeros que contienen grupos cargados positivamente útiles para obtener membranas de intercambio aniónico de la presente invención incluyen como ejemplos representativos, sin que dichos ejemplos los limiten; cloruro de metacrilamidopropiltrimetilamonio, metilmetacrilato de trimetilamonio; sales cuaternarias de polimininas y haluros vinilaramáticos, por ejemplo, pero limitados a; 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano cloruro de divinilbencilo (una sal cuaternaria de 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO) y cloruro de piperazina divinilo; o sales cuaternarias formadas por la reacción de éteres cíclicos, poliaminas y haluros de alquilo; por ejemplo, pero sin limitarse a; metacrilato de iodoetildimetilendiamino-2-hidroxipropilo (una sal de amonio cuaternario formada por la reacción de metacrilato de glicidilo (GMA) con N,N-dimetiletildiamina y yoduro de etilo, y cloruro de vinilbeniltrimetilamonio.

60 Los monómeros preferidos de las membranas de intercambio aniónico son cloruro de trimetilamonio metilmetacrílico, cloruro de 3-acrilamidopropiltrimetilamonio, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano cloruro de divinilbencilo (una sal cuaternaria de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) y cloruro de vinilbencilo, N,N,N',N"-pentametildietilentriamina cloruro de

divinilbencilo (una sal cuaternaria de N,N,N,N',N"-pentametildietilentriamina y cloruro de vinilbencilo, o el producto de reacción de metacrilato de glicidilo/trimetilamina o metacrilato de glicidilo/N,N-dimetiletiletileno).

5 Los monómeros multifuncionales adecuados para proporcionar reticulación con monómeros que contienen grupos cargados negativa o positivamente incluyen como ejemplos representativos, sin estar limitados por dichos ejemplos, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de pentaeritritol, dimetilacilato de tetraetilenglicol, divinilbenceno, triacrilato de trimetilolpropano, diisocianato de isoforona, metacrilato de glicidilo, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de bisfenol A (n) etoxilado (n= 1,5, 2, 4, 6, 10, 30) trimetacrilato de trimetilolpropano (n) etoxilado (n = 3,6,9,10,15,20), triacrilato de trimetilolpropano (n) propoxilado (n) = 3,6), cloruro de vinilbencilo, metacrilato de glicidilo y similares.

10 Se pueden usar monómeros multifuncionales que contienen uno o más grupos iónicos. Sin estar limitados por el ejemplo, se pueden usar monómeros tales como ácido 1,4-divinilbenceno-3-sulfónico o sus sales.

El grado de reticulación puede variar del 2 % al 60 %.

15 Los iniciadores de radicales libres útiles para la presente invención incluyen, pero no se limitan a; peróxido de benzoilo (BPO), persulfato de amonio, 2,2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), diclorohidrato de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), diclorohidrato de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano], 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano] y dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato).

20 Una persona experta en la técnica del desarrollo y fabricación de membranas se dará cuenta de que este conveniente método de laboratorio se puede adaptar a otros métodos a escala de laboratorio y se puede ampliar a fabricación continua.

25 Por ejemplo, el llenado o la saturación de los poros del sustrato se pueden realizar a una temperatura ligeramente elevada (> 40 °C) para reducir la solubilidad del aire, o esta etapa se podría realizar después de un tratamiento de vacío suave de la muestra de sustrato sumergida en la disolución de formulación. Las muestras de sustrato se pueden remojar previamente y luego colocar sobre la lámina de poliéster o similar y cubrir con una lámina de cobertura y alisar para eliminar las burbujas de aire. Varias piezas previamente remojadas se pueden disponer en capas y luego colocar sobre la lámina de poliéster o similar y cubrir con una lámina de cobertura y alisar para eliminar las burbujas de aire.

30 En lugar de calentar en un horno, el estratificado de sustrato saturado se puede colocar sobre una superficie calentada a una temperatura suficiente y durante el tiempo necesario para iniciar y completar la polimerización. Se pueden usar métodos alternativos para el inicio de la reacción de polimerización. La luz ultravioleta o la radiación ionizante, tal como la radiación gamma o la radiación de haz de electrones, se pueden usar para iniciar la reacción de polimerización.

35 Un procedimiento piloto o de fabricación continuo puede comprender una etapa para saturar el sustrato poroso, seguida de una etapa para iniciar y completar la polimerización, seguido de una etapa para lavar o lixiviar especies no polimerizadas de la membrana ahora formada. La membrana se puede secar opcionalmente. El acondicionamiento con una disolución salina se puede realizar en un procedimiento de inmersión continua, tal como a través de un depósito de disolución salina, o empapando un rollo de la membrana o después de la fabricación en forma de módulo. Si la disolución de monómero está formulada con un disolvente que humedece el sustrato, el procedimiento comenzaría al alimentar el sustrato desde un rodillo hacia y a través de un depósito de la formulación de monómero y eliminar el exceso de disolución. Luego, el sustrato saturado podría intercalarse entre dos capas de láminas de plástico alimentadas desde los rodillos y prensadas entre dos rodillos para eliminar el aire y producir un conjunto liso de capas múltiples. Un material de revestimiento preferido es la película de tereftalato de polietileno. Este conjunto se procesaría a través de un horno o sobre un rodillo calentado, para iniciar y completar la polimerización. Una alternativa sería hacer pasar la lámina saturada a través de un horno cubierto con gas inerte. Esta alternativa sería adecuada para usar con disolventes que tengan un alto punto de ebullición.

45 Se podría utilizar iniciación con luz UV con iniciadores adecuados. El estratificado de tres capas descrito se haría pasar a través de un túnel u otro equipo de procedimiento que tenga una entrada y una salida para la red de sustrato con fuentes de luz UV en uno o ambos lados de la red. Con una formulación de alto punto de ebullición, esto se puede hacer en una atmósfera de gas inerte.

Si se utiliza el estratificado de tres capas, las láminas de cobertura se retiran después de la polimerización y la membrana ahora formada se lava y se seca opcionalmente.

50 En los experimentos que se muestran en la sección Ejemplos, se utilizó un disolvente orgánico, N metil pirrolidona como vehículo reactante. Una clase preferida de disolventes son los disolventes apróticos dipolares. Sin estar limitados, algunos ejemplos de disolventes adecuados incluyen dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, hexametilfosforamida o - triamida, acetona acetonitrilo, y acetona. Esta clase de disolventes tiene la ventaja de solvatar monómeros que contienen grupos iónicos y monómeros que no son solubles en agua.

55 Otros disolventes que se consideran útiles son N-propanol y dipropilenglicol. En algunos casos, pueden ser útiles disolventes similares que contienen hidroxilo, tales como alcoholes, por ejemplo, isopropanol, butanol; dioles, tales como

diversos glicoles, o polioles, tal como la glicerina. Estos se proporcionan como ejemplos, no limitativos para el experto en la técnica.

Los disolventes mencionados se pueden usar solos o en combinación. En algunos casos, se pueden usar con agua para aumentar la solubilidad de los orgánicos que contienen iones.

5 Esto permite que el desarrollador de membranas tenga una amplia gama de mezclas de monómeros a partir de las cuales se puede adaptar un copolímero reticulado con el fin de obtener el equilibrio óptimo de propiedades. Al combinar un monómero soluble en agua y/o que contiene iones hinchables con un comonómero no hinchable en agua, el desarrollador puede obtener un copolímero con un alto grado de grupos iónicos y una expansión reducida en el uso de desalinización de agua. Dichos copolímeros tendrán una mejor resistencia física en el agua y sufrirán menos cambios dimensionales durante el uso debido a cambios en el contenido iónico del agua o cambios de temperatura.

10 Los intentos anteriores de hacer membranas transportadoras de iones con un sustrato poroso se basaban en absorber un polímero conductor de iones en los poros del sustrato. La patente de EE. UU. 7.550.216 utiliza un polímero conductor de iones soluble en agua. En el agua, dichos polímeros se expanden, debido a la repulsión de carga de las cargas similares en las unidades de monómero. Esto dificultará la difusión en los poros del sustrato, y reducirá la cantidad de carga que se puede colocar permanentemente en el sustrato. La patente EE. UU. 7.550.216 también muestra que los polímeros conductores de iones insolubles en agua (es decir, llevados en disolución de disolventes orgánicos) no producen membranas de celdas de combustible satisfactorias. El procedimiento utilizado para hacer estas membranas requiere un protocolo de secado/remojo repetitivo muy largo, lo que aumentaría los costes de fabricación. Además, las etapas de secado/remojo son necesarias para densificar completamente la membrana, lo que indica que la difusión del polímero no cubre completamente las regiones porosas. Los autores de la presente invención han ido más allá de los requisitos habituales de una membrana de electrodiálisis en las presentes realizaciones. Si bien una membrana mecánicamente fuerte que tiene baja resistencia eléctrica y alta permselectividad son requisitos fundamentales para una membrana de electrodiálisis en agua de mar, otras características son importantes con el fin de obtener el equilibrio óptimo de propiedades.

15 Los autores de las diversas realizaciones de la invención descritas en la presente memoria también han desarrollado membranas de intercambio iónico que tienen una permeabilidad al agua reducida. La permeabilidad del flujo diluido a través de defectos de membrana bajo la fuerza impulsora de la diferencia de presión osmótica entre las corrientes diluidas y concentradas es perjudicial para la alta eficacia. La permeabilidad al agua reduce la eficacia de la corriente y la productividad del agua purificada al eliminar el agua pura. La pérdida de agua es particularmente grave en la electrodiálisis de agua de mar con membranas delgadas porque la alta diferencia de concentración entre el lado del concentrado (salmuera) de las membranas y el lado del agua pura de la membrana aumenta la fuerza impulsora osmótica. Los defectos de la membrana serán particularmente perjudiciales para la operación, ya que la alta presión osmótica forzaría al agua pura a atravesar dichos defectos y aumentará la pérdida de agua y aumentará el consumo de energía.

25 Para reducir la permeabilidad al agua, los autores de la presente invención desarrollaron varios métodos que se pueden aplicar al procedimiento de producción de membranas con el fin de producir una membrana con mínimos defectos, prefiriéndose que esté esencialmente exenta de defectos. En los ejemplos, particularmente en los ejemplos de referencia 1 y 2, se demostró que un tiempo de remojo óptimo aparente produce la mejor combinación de propiedades de membrana. En el Ejemplo 1, los tiempos de remojo entre 6 y 24 horas produjeron la mejor combinación de baja resistividad y alta permselectividad. En el Ejemplo 2, usando una formulación de monómero diferente, los tiempos de remojo de entre 1 y 3 horas produjeron la mejor combinación de estas propiedades. Los autores de la presente invención también encontraron que un procedimiento que comprende un procedimiento doble de llenado de poro reduce los defectos aparentes sin afectar en gran medida la resistividad y mejora la permselectividad aparente. Uno o ambos de estos hallazgos se pueden usar en un procedimiento ampliado.

30 Además, el polímero reticulado utilizado para llenar el sustrato poroso se desarrolló para tener una estructura que permitiera una alta permeabilidad de cationes y un bajo flujo osmótico. La permselectividad aparente es la relación entre la velocidad de transporte de los contraiones (cationes) con respecto a los coiones (aniones), pero no indica la velocidad de eliminación de los contraiones.

35 La permeabilidad de los cationes está controlada por la estructura del ion (tamaño molecular y carga total) y por el efecto de la microestructura de la membrana. La microestructura de la membrana puede retardar la permeabilidad del contraión, si se puede pensar que la membrana tiene poros que son "pequeños". Este término cualitativo significa que los contraiones encuentran alta resistencia de interacciones con el material de la membrana al atravesar la membrana, como si atravesaran un túnel un poco más grande que su diámetro aparente. La membrana puede tener un contenido de agua relativamente bajo, lo que reducirá las vías para la permeabilidad del contraión. Al equilibrar el contenido de monómero hidrófilo para aumentar la permeabilidad de los contraiones, con la cantidad y la naturaleza del monómero reticulante, se puede optimizar el contenido de agua y el tamaño de poro eficaz de la membrana. El monómero reticulante suele ser un producto químico hidrófobo, pero se puede elegir que sea hidrófilo.

40 Los resultados de los experimentos 1, 2, y 4 ilustran cómo las diferencias en la formulación pueden afectar las propiedades de la membrana. En la siguiente tabla, se resumen algunos resultados para mostrar esto. La formulación

se proporciona como porcentaje en peso de los reactivos. La resistividad y la permselectividad se proporcionan en el momento de remojo que dio la mejor combinación de propiedades (número de muestra entre paréntesis). A medida que disminuye el % 2-SEM, con un % constante de reticulante (EGDM), la resistividad aumenta y la permselectividad disminuye, algo más pronunciado con el sustrato APorous. Cabe señalar la muy baja resistividad y alta permselectividad de la muestra 24.

5

Nº. de Experimento	% 2 SEM	% NM	% EGDM	Resistividad Teklon @h	Resistividad APorous @h	Perm aparente (%) Teklon @h	Perm aparente (%) APorous @h
1	35	35	30	0,91 (6)	0,21 (24)	101,8 (	99,26 (24)
2	30	40	30	1,48 (3)	1,45 (1)	99,05 (	97,6 (1)
4	18	52	30	1,39 (3)	1,05 (1)	96,9 (1)	92,2 (1)

Es evidente a partir de los resultados presentados en la presente memoria que lograr una membrana de ED para utilizar con agua de mar es un problema difícil. Los autores de la presente invención han descubierto que ciertas combinaciones de variables de fabricación de membranas producirán membranas con resistividades de menos de 1,0 ohm-cm<sup>2</sup>, y en algunos casos, de menos de 0,5 ohm-cm<sup>2</sup>, y permselectividades de más del 90 %.

10

En el Ejemplo de referencia 1, un tiempo de remojo prolongado de 6 a 24 horas produce excelentes membranas con resistividades de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,0 y permselectividades superiores al 99 %. Cuando se cambió la formulación a un nivel más alto de disolvente en el Ejemplo de referencia 2, el tiempo de remojo para producir 99 % de permselectividad fue de 0,5 a 1,0 horas, aunque la resistividad fue entre 1 y 2 ohm-cm<sup>2</sup>.

15

La Tabla 8 del Ejemplo de referencia 3 ilustra el uso de dos formulaciones diferentes para un procedimiento de llenado de poros con dos formulaciones. Los valores medios y la desviación estándar para la resistividad son: 1,31 ohm-cm<sup>2</sup> (intervalo 0,38 - 1,72) y 0,481 y para permselectividad, el valor medio es del 97,02 % (intervalo 95,77 % - 98,08 %) y desviación estándar 0,918. La dispersión, calculada a partir de la relación entre la desviación estándar y la media, es mayor para la resistividad que para la permselectividad, 0,395 frente a 0,0094. Esto indica que los bajos valores de resistividad combinados con una alta permselectividad son posibles (véase la muestra MB) pero que es difícil controlar la resistividad.

20

El Ejemplo de referencia 4 se prepara con una formulación que tiene el nivel más alto de disolvente no reactivo (~ 52 % de NMP). En este caso, el efecto del tiempo de remojo no es aparente, lo que indica que hay una combinación óptima de contenido de disolvente y tiempo de remojo. Dado que en estos ejemplos el porcentaje de reticulación fue constante, esto es lo mismo que encontrar un nivel óptimo de 2-SEM, para estas condiciones particulares de procesamiento.

25

El Ejemplo de referencia 5 muestra ejemplos de membranas de intercambio aniónico. La Tabla 11 muestra ejemplos en los que se variaron los soportes y los reticulantes. Los resultados muestran que el tipo de soporte juega un papel importante en la cantidad de polímero formado en el soporte (% de aumento de peso). Los soportes Celgard (/C) y Durapore (/F) tienen el mayor primer aumento de peso para cada reticulante en todos los casos excepto uno, seguido de Ticona (/T). Sin embargo, las membranas soportadas por Ticona tienen una resistividad muy alta. (Filas 6, 13 y 18). Las membranas reticuladas de PETA tienen un alto aumento de peso con el soporte Celgard, que curiosamente también tuvo una mayor resistividad después del segundo llenado de poros. La permselectividad generalmente aumentó un pequeño porcentaje después del segundo llenado de poros. El aumento de peso y la resistividad varían tanto que no se comprende claramente la relación entre el tipo de reticulante y las propiedades de soporte. Estos resultados muestran que se necesita mucha experimentación.

30

35

Los ejemplos en la Tabla 12 dan los resultados de otras combinaciones de soportes y formulaciones. Varios tienen resistividades inferiores a 0,5 ohm-cm<sup>2</sup> y permselectividades superiores al 90 %. (varias muestras de la fila 2, y las filas 3, 4,) y resistividades inferiores a 1,0 ohm-cm<sup>2</sup> y permselectividades superiores al 90 %. (Filas 13, 32). Las membranas basadas en aductos PMDETA/BC y DABCO/BC tuvieron las permselectividades más altas observadas en este trabajo para las AEM. En general, la combinación de la formulación TMAEMC/EDGM y el soporte APorous parecía tener la mejor consistencia y una buena combinación de propiedades.

40

El Ejemplo de referencia 6 da resultados de una pasada continua de la máquina usando formulaciones desarrolladas a partir de experimentos anteriores descritos anteriormente. La Tabla 15 proporciona las formulaciones y el sustrato utilizado. El desarrollo de la membrana había avanzado a

45

Tipo de membrana	Resistencia ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	Permselectividad aparente (%)
Ejemplo 6 catión	0,9163	104
Ejemplo 6 anión	0,8132	93,5
Catión comercial	~2,8	94
Anión comercial	~2,8	104

El voltaje requerido para estas membranas a diversas concentraciones de sal se muestra en la Figura 1. Se puede observar que las membranas de ejemplo requieren un voltaje más bajo que las membranas comerciales a la misma densidad de corriente, es decir, son más eficientes energéticamente. Esto es particularmente evidente a concentraciones de sal por debajo de 5.000 ppm. La baja resistividad a permselectividades aparentes comparables es una fuerte indicación de la falta de defectos aleatorios.

En un ejemplo relacionado, una producción experimental realizada con un sustrato más delgado generó dieciocho muestras para determinar la presencia de defectos. Se utilizó permselectividad aparente para medir defectos en las muestras de membrana.

Los datos a continuación muestran una baja desviación estándar en la permselectividad aparente, lo que indica la ausencia de defectos aleatorios.

- Permselectividad aparente media = 93,75 %

- Desviación estándar = 0,0031

- Formulación: TMAEMC 58,1 %, EGDM 18,1 %, DPG 16,4 %, 1-propanol 6,7 %, AIBN 0,7 %; Sustrato: Teklon, 35  $\mu\text{m}$ , 48 % de porosidad

Los resultados descritos para el Ejemplo 6 no se limitan a las formulaciones y otras condiciones de procedimiento descritas, pero se relacionan en la presente memoria para mostrar un ejemplo de membranas de electrodiálisis excepcionales que se han desarrollado como resultado de una investigación experimental prolongada y difícil.

Sorprendentemente, se descubrió una mejora adicional (datos en la Tabla 17) al añadir un monómero neutro no cargado a la formulación de polimerización. El acrilato de hidroxietilo, el metacrilato de hidroxietilo y el cloruro de vinilbencilo son los monómeros neutros preferidos. Los autores de la presente invención creen que estos monómeros y monómeros similares moderan la separación de fases y producen una reticulación más homogénea. Otros ejemplos de monómeros son, por ejemplo, pero no están limitados por estos ejemplos, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y acrilato de hidroxipropilo.

La Tabla 17 del Ejemplo 7 de acuerdo con la presente invención proporciona resultados para experimentos realizados con varias formulaciones usando dos monómeros ionogénicos (VBTMAC y TMAEMC) y acrilato de hidroxietilo como el monómero neutro, con divinilbenceno usado como monómero reticulante. Los resultados muestran valores consistentes de resistividad por debajo de 1 y por debajo de aproximadamente 0,5  $\Omega\text{-cm}^2$ . Las permselectividades estuvieron en el intervalo del 92 % al 95 %. El soporte preferido fue APorous H6A.

Los resultados muestran además la importancia de elegir la membrana de soporte correcta, ya que la membrana de soporte APorous produce consistentemente membranas con valores de resistividad inferiores a 1,0, mientras que los soportes Teklon 3 y Solupor16P10A dan valores superiores a 1.

Los autores de la presente invención controlan las propiedades de la membrana equilibrando la cantidad de reticulación formada en la membrana polimerizada. En general, un alto nivel de reticulación proporciona alta permselectividad con alta resistividad concurrente. Por el contrario, un contenido de reticulación demasiado bajo dará baja resistividad, pero baja permselectividad. Sin desear estar limitado por lo siguiente, los autores de la presente invención también creen que varias propiedades de la formulación de polimerización afectan las propiedades de la membrana resultante. Se cree que el uso de un sustrato microporoso mejora las propiedades de la membrana al reducir el polímero formado por microheterogeneidad. Esto se cree que es debido a la formación limitada de polímero reticulado en el volumen poroso, posiblemente potenciado por los efectos superficiales de las paredes de poro hidrofóbicas. En la polimerización de un monómero ionogénico (hidrófilo) y un reticulante hidrófobo, la tendencia de las regiones hidrófoba e hidrófila será a separarse y añadirse. Incluso con reticulantes hidrófilos, tal como el dimetacrilato de etilenglicol, los autores de la presente invención ven evidencia de separación de fases cuando se aplica una película de disolución a una película de sustrato denso, por ejemplo, una película de tereftalato de polietileno, ya que la disolución aplicada se vuelve turbia a medida que se elimina el disolvente. Los autores de la presente invención creen que la combinación mejorada de baja resistividad y alta permselectividad aparente se debe en parte al movimiento retardado engendrado por las dimensiones microporosas de los poros y posiblemente ayudado por la atracción hidrófoba de las paredes de los poros.

La conclusión mostrada por estos ejemplos es que se pueden producir membranas con propiedades meta inferiores a 1,0 ohm-cm<sup>2</sup> o más preferiblemente 0,5 ohm-cm<sup>2</sup> y superiores al 90 % de permselectividad. Para las CEM, las permselectividades superiores al 99 % se han mostrado con resistividades meta similares. El trabajo experimental muestra que la elección adecuada de soporte es importante, pero que las diferentes formulaciones se combinan de manera diferente con los soportes de manera que no se pueda hacer una elección general. Las variables de procedimiento, tales como el tiempo de remojo, también son importantes. Un profesional capacitado en la técnica del desarrollo de membranas y particularmente del desarrollo de membranas ED podrá utilizar estos ejemplos y las enseñanzas de esta memoria para producir membranas que tengan propiedades meta con el uso de procedimientos experimentales tradicionales y sin excesos experimentación.

## 10 Ejemplos experimentales

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar el alcance del esfuerzo realizado en el desarrollo de las membranas que son objeto de la invención. El hallazgo resultó en mostrar que se pueden producir membranas de intercambio iónico que tengan las propiedades deseadas y que las mejoras son posibles con más experimentación. Se pretende que estos resultados sean ilustrativos e indiquen direcciones de desarrollo para los expertos en la técnica del desarrollo de membranas y técnicas asociadas, y no sean limitativos en cuanto al alcance de la materia divulgada en la presente memoria. Las propiedades y proveedores de los soportes utilizados se indican en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1. Materiales de soporte

Redes de soporte utilizadas						
Abreviación	Nombre comercial	Fabricante	Material	Tamaño de poro medido	Espesor micrómetros	Porosidad %
APH6A	APorous H6A	APorous Billerica MA	HDPE	0,1	52	68
APS14	APorous S14		HDPE	0,1	84	77
APH5A	APorous H5A		HDPE			
APG11HN	APorous G11HN		HDPE	0,1	22	57
T32	Ticona 32	Ticona Engineering Polymers Auburn Hills MI	UHMWPE			
T25	Ticona 25				25	
F	Durapore GVPP	Millipore Billerica MA	PVDF	0,2	75-120	75
Tk	Teklon HPIP32	Entek Lebanon,OR	UHMWPE		32	48
D5	Dewal 50	Dewal Industries Saunderstown, RI	UHMWPE			
D2	Dewal 20		UHMWPE			
C47	Celgard 47	CELGARD Charlotte NC	PP			
C2402	Celgard 2402		PP		32	45
S16P5A	Solupor 16P5A	Lydall Filtration Rochester N		0,5	60 y 115	83 % y 85 %
S15P10A	Solupor 16P10A			0,9	120	85 %
EZ2090	Celgard	Celgard	PP	0,097	20	64 %
EZ2590	Celgard	Celgard	PP	0,1	20	66 %

### Ejemplo de referencia 1

20 Se formuló una disolución de tratamiento a partir de un metacrilato iónico sulfonado - metacrilato de 2-sulfoetilo (2-SEM; n° CAS 10595-80-9), dimetacrilato de etilenglicol (EGDM; n° CAS 97-90-5, con un disolvente no reactivo N metilo pirrolidona (NMP; n° CAS 873-50-4) e iniciador de radicales libres de polimerización 2,2-azobisisobutirnitrito (AIBN; n° CAS 78-67-1) VAZ0-64 DuPont. La formulación se realizó como se indica;

Tabla 2. Ejemplo 1 Formulación

2-SEM	EGDM	NMP	VAZO 64
12,51 gramos	5,37 gramos	9,63 gramos	0,1895 gramos

Tabla 3. Ejemplo 1 Sustratos usados;

Tipo	Fabricante	Material	Tamaño de poro medido (micrómetros)	Espesor (micrómetros)	Porosidad (%)
APorous H6A	APorous Inc	UHMWPE	0,1	52	68
Teklon HPIP32	Entek	UHMWPE		32	48

- 5 Se formaron los cupones de membrana mediante el método del platillo de aluminio descrito en la sección Descripción detallada. El tiempo de remojo, el tiempo que el sustrato estuvo en la formulación antes de que se iniciara la polimerización, fue variado. Los resultados de resistividad y permselectividad se indican en la Tabla 4.

Tabla 4. Ejemplo de referencia 1 Resultados

	Tipo de membrana	Sustrato	Tiempo de remojo (h)	R(Ohm.cm <sup>2</sup> )	Permselectividad Aparente (%)
10	CEM (2-SEM//EGDM)	Teklon	0,25	1,345	102,41
	CEM (2-SEM/EGDM)	Teklon	0,5	1,118	98,55
	CEM (2-SEM/EGDM)	Teklon	1	1,163	96,09*
	CEM (2-SEM/EGDM)	Teklon	3	1,532	100,04
	<b>CEM (2-SEM/EGDM)</b>	<b>Teklon</b>	<b>6</b>	<b>0,272</b>	<b>99,67</b>
15	<b>CEM (2-SEM/EGDM)</b>	<b>Teklon</b>	<b>24</b>	<b>0,914</b>	<b>101,81</b>
	CEM (2-SEM/EGDM)	Teklon	48	1,195	100,08
	CEM (2-SEM//EGDM)	APorous H6A	0,25	2,029	97,41
	CEM (2-SEM/EGDM)	APorous H6A	0,5	1,422	100,69
	CEM (2-SEM/EGDM)	APorous H6A	1	1,063	97,24**
20	CEM (2-SEM/EGDM)	APorous H6A	3	1,646	97,24
	<b>CEM (2-SEM/EGDM)</b>	<b>APorous H6A</b>	<b>6</b>	<b>1,015</b>	<b>99,92</b>
	<b>CEM (2-SEM/EGDM)</b>	<b>APorous H6A</b>	<b>24</b>	<b>0,210</b>	<b>99,26</b>
	CEM (2-SEM/EGDM)	APorous H6A	48	1,169	99,10

(todos de un solo relleno de poros)

- 25 \*: algunas manchas blancas; \*\*: Una gran área blanca.

### Ejemplo de referencia 2

- 30 Se formuló una disolución de tratamiento a partir de un metacrilato iónico sulfonado - metacrilato de 2-sulfoetilo (2-SEM; n° CAS 10595-80-9), dimetacrilato de etilenglicol (EGDM; n° CAS 97-90-5, con un mayor porcentaje de disolvente no reactivo N-metil pirrolidona (NMP; n° CAS 873-50-4) e iniciador de radicales libres de polimerización 2,2-azobisisobutirnitrito (AIBN; n° CAS 78-67-1) VAZO-64 DuPont. La formulación se realizó en (porcentajes en peso);

Tabla 5. Ejemplo de referencia 1 Formulación

2-SEM (gramos)	EGDM (gramos)	NMP (gramos)	VAZO 64 (gramos)
12,53	6,32	11,94	0,1895

Tabla 6. Sustratos usados en el Ejemplo de referencia 2

Tipo	Fabricante	Material	Tamaño de poro medido (micrómetros)	Espesor (micrómetros)	Porosidad (%)
APorous H6A	APorous Inc	UHMWPE	0,1	52	68
Teklon HPIP32	Entek	UHMWPE		32	48

5 Se formaron los cupones de membrana mediante el método del platillo de aluminio descrito en la sección Descripción detallada. El tiempo de remojo, el tiempo que el sustrato estuvo en la formulación antes de que se iniciara la polimerización, fue variado. Los resultados de resistividad y permselectividad se indican en la Tabla 2.

Tabla 7. Resultados del Ejemplo de referencia 2

	Tipo de membrana	Sustrato	Tiempo de remojo (h)	R(Ohm.cm <sup>2</sup> )	Permselectividad Aparente (%)
	CEM (2-SEM//EGDM)	Teklon	0,25	11,15	95,19
	<b>CEM (2-SEM//EGDM)</b>	<b>Teklon</b>	<b>0,5</b>	<b>1,731</b>	<b>100,79</b>
10	CEM (2-SEM//EGDM)	Teklon	1	2,141	96,16
	CEM (2-SEM//EGDM)	Teklon	3	1,475	99,05
	CEM (2-SEM//EGDM)	Teklon	6	1,600	95,52
	CEM (2-SEM//EGDM)	Teklon	30	1,658	95,02*
	CEM (2-SEM//EGDM)	Teklon	48	1,102	94,70
15	CEM (2-SEM//EGDM)	Teklon	48	1,900	93,54**
	CEM (2-SEM//EGDM)	APorous H6A	0,25	0,724	92,22
	<b>CEM (2-SEM//EGDM)</b>	<b>APorous H6A</b>	<b>0,5</b>	<b>1,641</b>	<b>99,97</b>
	CEM (2-SEM//EGDM)	APorous H6A	1	1,451	97,66
	CEM (2-SEM//EGDM)	APorous H6A	3	1,054	96,60
20	CEM (2-SEM//EGDM)	APorous H6A	6	1,801	95,02
	CEM (2-SEM//EGDM)	APorous H6A	30	0,579	90,54**
	CEM (2-SEM//EGDM)	APorous H6A	48	2,412	96,67***
	CEM (2-SEM//EGDM)	APorous H6A	48	2,047	93,54**

\*: una mancha blanca; \*\*: muchas manchas blancas; \*\*\*: resina pegada a la superficie.

25 Este lote de la formulación 2-SEM/EGDM/NMP@40%NP mostró un comportamiento consistente con la inestabilidad de la disolución que apareció después del remojo durante la noche.

Ejemplos de continuidad

Tabla 6A Formulación

2-SEM (gramos)	EGDM (gramos)	NMP (gramos)	AIBN (gramos)
7,30	2,72	2,87	0,104

30	Tipo de membrana	Sustrato	Rellenos de poros	R(Ohm.cm <sup>2</sup> )	Permselectividad aparente (%)
	CEM (2-SEM//EGDM)	CelgardEZ2590	1	1,294	97,87
	CEM (2-SEM//EGDM)	AP H6A	1	1,456	99,17
	CEM (2-SEM//EGDM)	Solupor16P10A	2	1,941	102,4

CEM (2-SEM/EGDM) Solupor16P5A 2 2,159 102,0

### Ejemplo de referencia 3

Tabla 7. Formulaciones para el Ejemplo de referencia 3

	2-SEM (gramos)	EGDM (gramos)	NMP (gramos)	VAZO 64 (gramos)
186-76-2	63,2	28,0	49,0	0,998
186-77-2	21,0	10,0	18,0	0,31

5

Se saturó una muestra de Teklon de 63,5 cm x 63,5 cm (25" x 25") con una formulación 186-76-2 durante 1,5 horas. A continuación, se realizó una segunda formulación (186-77-2) y se remojó la muestra de Teklon saturada de 63,5 cm x 63,5 cm (25" x 25") en 186-77-2 durante otra hora.

10 Luego, se colocó sobre una gran pieza de película de PET, se alisó para eliminar las burbujas de aire, y la muestra de Teklon empapada se dobló sobre sí misma dos veces formando una banda más estrecha. Las burbujas de aire se eliminaron nuevamente alisando el Teklon doblado. La banda de Teklon doblada cuatro veces se cubrió luego con otra pieza de PET, y se alisó para eliminar cualquier burbuja de aire. Se enrolló el estratificado de capas de Teklon/PET formando un cilindro de 10,16 cm (4") de diámetro y se curó en un horno a 80 °C durante 1 hora. Se acondicionó la CEM de 63,5 cm x 63,5 cm (25" x 25") así realizada, durante la noche en NaCl 0,5 N.

15 La Tabla 8 muestra las mediciones de resistividad y permselectividad de los 9 cupones troquelados de la CEM de 63,5 cm x 63,5 cm (25" x 25").

Tabla 8. Resultados del Ejemplo de referencia 3

Resultados:	Resistividad (ohm.cm <sup>2</sup> )	Permselectividad ap.(%)
Arriba Derecha (AD):	1,7244	97,75
Medio Derecha (MD):	1,6989	95,77
Abajo Derecha (AD):	1,6159	96,76
Arriba Medio (AM):	1,3933	98,08
Medio Medio (MM):	0,9453	96,27
Abajo Medio (AM):	0,3768	95,77
Arriba Izquierda (AI):	1,5462	97,91
Medio Izquierda (MI):	1,7167	97,75
Abajo Izquierda (AI):	0,8558	97,09
Media	1,31	97,02
Desv. est.	0,481	0,918
Desv. est /Media	0,395	0,0094

### Ejemplo de referencia 4

20 Este conjunto de muestras se realizó con la formulación a continuación de la manera habitual. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Formulación para el Ejemplo de referencia 4

2-SEM (gramos)	EGDM (gramos)	NMP (gramos)	VAZO64 (gramos)
60,22	25,81	70,78	0,86

Tabla 10. Resultados del Ejemplo de referencia 4

	<u>Tipo de membrana</u>	<u>Sustrato</u>	<u>Tiempo de remojo (h)</u>	<u>R(Ohm.cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Permselectividad Aparente (%)</u>
	<b>Astom CMX</b>			<b>3,211</b>	<b>104.92</b>
	CEM (AMPS//EGDM)	Teklon	0,25	0,6774	93,71
5	CEM (AMPS/EGDM)	Teklon	0,5	1,0454	89,91
	CEM (AMPS/EGDM)	Teklon	1	1,1092	94,86
	CEM (AMPS/EGDM)	Teklon	3	1,3873	96,92
	CEM (AMPS/EGDM)	Teklon	6	1,2506	95,19
	CEM (AMPS/EGDM)	Teklon	24	1,0877	94,61
10	CEM (AMPS/EGDM)	Teklon	48	1,8887	94,12
	CEM (AMPS/2-SEM/ EGDM/HOEMA*)	Teklon	1	1,48	100
	CEM (AMPS/2-SEM/ EGDM/HOEMA*)	AP H6A	1	2,09	96,05
15	CEM (AMPS/EGDM)	APorous H6A	0,25	1,4805	93,71
	CEM (AMPS/EGDM)	APorous H6A	0,5	0,9397	91,73
	CEM (AMPS/EGDM)	APorous H6A	1	1,0487	92,22
	CEM (AMPS/EGDM)	APorous H6A	3	1,1669	91,15
	CEM (AMPS/EGDM)	APorous H6A	6	2,3513	91,73
20	CEM (AMPS/EGDM)	APorous H6A	24	0,5015	91,31
	CEM (AMPS/EGDM)	APorous H6A	48	1,6426	92,78

Se realizó un experimento relacionado con un monómero neutro HOEMA (metacrilato de hidroxietilo). La composición de la disolución se indica en la Tabla 9A. Los resultados de la membrana se indican en la Tabla 10A.

25 Tabla 9A

AMPS	2-SEM	EGDM	HOEMA	NMP	AIBN	Soporte
10 g	28 g	10 g	1,10 g	15 g	0,35 g	Teklon
10 g	28 g	10 g	1,10 g	15 g	0,35 g	Ap H6A

Tabla 10A

	<u>Tipo de membrana</u>	<u>Sustrato</u>	<u>Tiempo de remojo (h)</u>	<u>R(Ohm.cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Permselectividad Aparente (%)</u>
	CEM(AMPS/2-SEM/ EGDM/HOEMA*)				
30		Teklon	1	1,48	100
	CEM(AMPS/2-SEM/ EGDM/HOEMA*)				
		AP H6A	1	2,09	96,05

**Ejemplo de referencia 5**

35 Se realizaron una serie de experimentos que variaron el tipo de reticulante y el soporte utilizado para fabricar membranas de intercambio aniónico. Los resultados se muestran en la Tabla 11. Todas las formulaciones fueron 16,1 % de TMAEMC, 6,8 % de DPG, 3,6 % de N-propanol, 18,8 % de reticulante, y 0,6 de VAZO. La formulación en la

columna Formulación de revestimiento/Soporte se nombra para el reticulante utilizado.

	Formulación de revestimiento/Soporte	% de aumento de peso 1° relleno de poros	% de aumento de peso 2° relleno de poros	Resistividad 1° relleno de poros	Resistividad 2° relleno de poros	Permselectividad Aparente (%) 1° relleno de poros	Permselectividad Aparente (%) 2° relleno de poros
1	13BGDM/	76,	14,	1,89	2,01	87,6	93,0
2	13BGDM/	76,	25,	1,62	2,28	90,4	92,3
3	13BGDM/	17,	6,6	9,03	8,90	90,4	92,3
4	13BGDM/	19,	5,9	19,9	18,73	90,5	93,7
5	13BGDM/	80,	64,	1,03	1,84	89,4	78,8
6	13BGDM/	50,	-6	56,2	39,0	87,0	86,7
7	PETA/C	183	5,3	1,83	62,0	89,0	89,2
8	PETA/C	342	4,9	1,73	215	88,1	86,2
9	PETA/D2	16,	4,1	9,24	9,06	90,2	92,0
10	PETA/D2	18,	3,9	8,78	8,36	90,2	93,0
11	PETA/D5	35,	2,0	21,4	25,8	90,2	92,4
12	PETA/F	108	6,0	1,51	-	86,5	-
13	PETA/T	43,	-6,0	77,2	39,0	87,0	86,7
14	TMPTA/C	100	-2,7	2,18	1,98	87,4	91,4
15	TMPTA/C	183	-44	1,53	35,7	86,8	94,3
16	TMPTA/D2	17,	-3,8	7,69	7,20	90,9	93,1
17	TMPTA/T	36,	-13	20,3	22,9	91,7	92,2
18	TMPTA/F	49,	-16	85,1	51,1	88,0	89,3
19	TMPTA/F	21,		1,06		83,4	

Se realizaron una serie de experimentos adicionales en varios soportes utilizando formulaciones de combinaciones de monómero/reticulante variables. Los detalles de formulación se indican en la Tabla 12.

5 Tabla 12. Resultados adicionales

	Soporte	Formulación	Relleno de poro utilizado	Resistividad Ohm.cm2	Permselectividad Aparente (%)
1	APH6A	TMAEMC/25 %EGDM	2	1,48	92,2
2	APH6A	TMAEMA/30 %EGDM	2	1,07 (media de 14 Intervalo (.2-1,84)	92,9 (media de 14 Intervalo 92,2-94
3	APH6A	GMA/DMEDA/EGDM/EI	1	0,49	91,0
4	APH6A	TMAEMC:/28 %EDGM	1	0,272	91,9
5	APHSa	PMDETA/VBC	1		
6	APS14	TMAEMC/25 %EGDM	2	1,15	89,6
7	APS14	TMAEMC/29 % EGDM	1	1,37	90,1
8	APG11HN	TMAEMC/29 % EGDM	1	0,683	91,8
9	T32	TMAEMC/23 % EGDIVI	2	3,45	93,7
1	T32	TMAEMC/15 % EGDM	2	,49	88,9
1	T32	DABCO/VBC	1	2,73	94,5
1	T32	PMDETA/VBC:	2	5,44	94,4
1	T25	APTMAC/9 % EGDM	2	0,81	90,1

ES 2 748 340 T3

1	T25	PMDETA/VBC	2	5,2	83,8
1	Tk32	DABCO/VBC	1	1,53	91,1
1	Tk32	DABCO/VBC	1	1,65	92,5
1	Tk32	PMDETA/VBC	2	2,82	94,6
1	Tk32	PMDETA/VBC	2	3,68	94,4
1	Tk32	GMA/DMEDA/EI	1	1,81	91,5
2	D 50str	TMAEMC:/EGDM	2	3,18	93,3
2	D 50str	PMDETA/VBC	2	15,03	91,9
2	D 50str	PMDETA/VBC	2	8,03	86,7
2	D50	DABCO/VBC	1	14,98	91,4
2	D50	DABCO/VBC	1	13,3	92,3
2	D125	PMDETA/VBC	2	43,69	94,6
2	C32	PMDETA/VBC	2	3,60	94,3
2	C47	PMDETA/VBC	2	12,59	94,1
2	C:2402	TMAEMA/ EGDM	2	1,13	92,4
2	(2402	PMDETA/VBC	2	3,58	94,3
3	S16PSA	GMA/DMEDA/ EGDM /E	1	1,43	88,2
3	S16P5A	GMA/DMEDA/ EGDM /E	1	2,02	88,7
3	S16P5A	TMAEMC/EGDM	1	0,69	91,8
3	S16P10A	GMA/DMEDA/ EGDM /E	1	1,24	87,3
3	S16P10A	TMAEMC/EGDM	1	1,35	90,8

Las formulaciones para los ejemplos de la Tabla 12 se indican a continuación. La Tabla 14 tiene las abreviaturas utilizadas.

Tabla 13. (componente registrado en el orden dado en la primera columna)

1	Formulación	Componente/Peso (Gramos)				
		5,0	1,6	1,4	0,7	
2	TMAEMA/30 % EGDM/DPG/propanol	14	4,8	3,3	0,7	
3	GMA/DMEDA/EGDM/EI/DPG/propanol	14,7	2,3	3,9	7,8	7,28/2,73
4	TMAEMC/29 % EGDM/DPG/Propanol	46	15	10	2	
5	PMDETA/VBC/NMP	2,4	6,3	6,1		
6	TMAEMC/25 % EGDM/NMP/Propanol	5,0	1,6	1,4	0,7	
7	TMAEMC/29 %EGDM/DPG/Propanol	46	15	10	2	
8	TMAEMC/29 %EGDM/DPG/Propanol	46	15	10	2	
9	TMAEMC/23 %EGDM/DPG/Propanol	20	5,2	10	5	
10	TMAEMC/15 %EGDM/DPG/Propanol	14	2,4	3,3	0,7	
11	DABCO/VBC/DPG	2,3	6,3	6,2		
12	PMDETA/VBC/NMP	2,4	6,3	6,1		
13	APTMAC/9 %EGDM/DPG/propanol/agua	4,3	0,3	1,8	0,5	1,08
14	PMDETA/VBC/NMP	2,4	6,3	6,1		
15	DABCO/VBC/DPG	2,3	6,3	6,2		
16	DABCO/VBC/DPG	2,3	6,3	6,2		
17	PMDETA/VBC/NMP	2,4	6,3	6,1		
18	PMDETA/VBC/NMP	2,4	6,3	6,1		

19	GMA/DMEDA/EGDM/EI/DPG/propanol	14,7	2,3	3,9	7,8	7,28/2,73
20	TMAEMC/EGDM 15 %/DPG/Propanol	14	2,4	3,3	0,7	
21	PMDETA/VBC/NMP	2,4	6,3	6,1		
22	PMDETA/VBC/NMP	2,4	6,3	6,1		
23	DABCO/VBC/DPG	2,3	6,3	6,2		
24	DABCO/VBC/DPG	2,3	6,3	6,2		
25	PMDETA/VBC/NMP	6,3	2,4	6,1		
26	PMDETA/VBC/NMP	6,3	2,4	6,1		
27	PMDETA/VBC/NMP	6,3	2,4	6,1		
28	TMAEMC/EGDM/DPG/propanol	46	15	10	2	
29	PMDETA/VBC/NMP	6,3	2,4	6,1		
30	GMA/DMEDA/EGDM/EI/DPG/propanol	14,7	2,3	3,9	7,8	7,28/2,73
31	GMA/DMEDA/EGDM/EI/DPG/propanol	14,7	2,3	3,9	7,8	7,28/2,73
32	TMAEMC/EGDM/DPG/Propanol	46	15	10	2	
33	GMA/DMEDA/EGDM/EI/DPG/propanol	14,7	2,3	3,9	7,8	7,28/2,73
34	TMAEMC/EGDM/DPG/Propanol	46	15	10	2	

Tabla 14. Abreviaturas utilizadas

Monómeros/químicos	Abreviatura
Cloruro de trimetilamonio metilmetacrílico (80 % (p/p) en agua)	TMAEMC
Cloruro de 3-acrilamidopropiltrimetilamonio (75 % (p/p) en agua)	APTMAC
1,4-diazabicyclo [2,2,2]octano di(cloruro de vinilbencilo) (una sal cuaternaria de 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO) y cloruro de vinilbencilo)	DABCO/VBC
N,N,N',N',N"-pentametildietiltri(amin) di(cloruro de vinilbencilo) (una sal cuaternaria de N,N,N',N',N"-pentametildietiltri(amin) y cloruro de vinilbencilo)	PMDETA/VBC
Producto de reacción de metacrilato de glicidilo/trimetilamina	GMA/TMA
Producto de reacción de metacrilato de glicidilo/N,N-dimetiletildiamina	GMA/DMEDA
Cloruro de vinilbeniltrimetilamonio	VBTMAC
Acrilato de hidroxietilo	HOEA
Divinilbenceno	DVB
Yoduro de etilo	EI
Dipropilenglicol	DPG
<b>Monómeros reticulantes multifuncionales</b>	
Dimetacrilato de etilenglicol	EGDM
Dimetacrilato de 1,3-butanodiol	1,3 BGDM
Triacrilato de pentaeritrol	PETA
Triacrilato de trimetilolpropano	TMPTA
Metacrilato de glicidilo	GMA
Divinilbenceno	DVB

#### Ejemplo de referencia 6

- 5 En la comparación de este ejemplo se muestra evidencia adicional de membranas esencialmente exentas de defectos. Las membranas realizadas de acuerdo con la descripción de la presente memoria se compararon con membranas de electrodiálisis comerciales más gruesas (120-160 µm). La formulación utilizada para estas membranas se indica en la

Tabla 14.

Tabla 15. Resultados y análisis del Ejemplo de referencia 6

Membrana	Componente	Componente	Componente	Componente	Componente	Sustrato
Catión	2-SEM 41,5 %	EGDM 18,2 %	NMP 39,8 %	AIBN 0,6 %		Aporous 52 µm 61 % de porosidad
Anión	TMAEMC 58,1 %	EGDM 18,1 %	DPG 16,4 %	1-Propanol 6,7 %	AIBN 0,7 %	Aporous 52 µm 61 % de porosidad

5 Estas membranas se sometieron a ensayo en un módulo de electrodiálisis de diez celdas a una densidad de corriente de 88 A/m<sup>2</sup>. Los resultados que se muestran a continuación ilustran la menor resistividad a permselectividades aparentes comparables. La disolución de alimentación compuesta con NaCl, que se ha encontrado que es un buen sustituto de laboratorio para el agua de mar.

**Propiedades de membrana de la invención:**

- 10 ▪ Catión, resistencia media = 0,9163 Ω-cm<sup>2</sup>, Desviación estándar = 0,42 Ω-cm<sup>2</sup>; permselectividad aparente media = 104 %
- Anión: resistencia media = 0,8132 Ω-cm<sup>2</sup>, Desviación estándar = 0,35 Ω-cm<sup>2</sup>; permselectividad aparente media = 93,5 %

**Propiedades comerciales de la membrana:**

- 15 ▪ Catión: resistencia = ~ 2,8 Ω-cm<sup>2</sup>, permselectividad aparente = 94 %
- Anión: resistencia = - 2,8 Ω-cm<sup>2</sup>, permselectividad aparente = 104 %

**Ejemplo de la invención 7**

Tabla 17

Componentes y cantidades de la formulación (gramos)

VBTM AC	HOE A	TMAE MC	DVB	H	N-propanol	D	Muestra	Soporte	Resist (Corre gida)	Permse- lectividad aparente (%)
3,66	1,0	1,59	1,0	0,3	0,50	0,3	1	APH6	0,78	92,2
3,66	1,0	1,59	1,0	0,3	0,50	0,3	R1	APH6	0,64	
3,66	1,0	1,59	1,0	0,3	0,50	0,3	2	APH6	0,60	92,05
3,66	1,0	1,59	1,0	0,3	0,50	0,3	R2	APH6	0,67	
3,66	1,0	1,59	1,1	0,3	0,50	0,3	3	APH6	0,63	92,6
3,66	1,0	1,59	1,0	0,3	0,50	0,3	S1	APH6	0,36	92,4
3,66	1,0	1,59	1,0	0,3	0,50	0,3	RS1	APH6	0,50	
3,66	1,0	1,59	1,0	0,3	0,50	0,3	R2	APH6	0,59	92,6
3,66	1,0	1,59	1,1	0,3	0,50	0,3	4	APH6	0,52	93,1
3,66	1,0	1,59	1,1	0,3	0,50	0,3	R4	APH6	0,63	
3,66	1,0	1,59	1,1	0,3	0,50	0,3	R3	APH6	0,55	93,6
3,66	1,0	1,59	1,1	0,3	0,50	0,3	R3	APH6	0,50	
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	5	APH6	0,79	94,8
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	R5	APH6	0,76	
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	6	APH6	0,83	94,4
3,66	1,0	159	1,3	0,3	0,50	0,3	7	APH6	0,726	93,9

3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	R7	APH6	0,899	
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	8	APH6	0,734	94,9
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	R7*	APH6	0,515	93,6
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	9	APH6	0,767	93,1
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	10	APH6	0,569	92,6
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	R8	APH6	0,961	94,1
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	11	TK	1,420	94,8
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	12	TK	1,310	94,8
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	R11	TK	1,567	
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	R12	TK	1,430	95,00
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	R12	TK	1,429	95,08
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	R11	TK	1,18	95,2
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	13	Sp	2,118	93,9
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	14	TK	1,464	95,2
3,66	1,0	1,59	1,3	0,3	0,50	0,3	15	AP H6A	0,76	94,08
Membrana comercial									2,77	92,3

Sorprendentemente, se encontró una mejora adicional añadiendo un monómero neutro no cargado a la formulación de polimerización. Los monómeros de acrilato de hidroxietilo, metacrilato hidroxietilo y cloruro de vinilbencilo son monómeros neutros de acuerdo con la presente invención.

- 5 Los autores de la presente invención creen que estos monómeros y monómeros similares moderan la separación de fases y producen un polímero reticulado más homogéneo. Otros ejemplos de monómeros neutros que no son según la presente invención son, por ejemplo, pero no están limitados por estos ejemplos, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxipropilo y acrilato de hidroxipropilo.

#### 10 **Procedimientos experimentales para la resistividad del área de membrana y la caracterización de la permselectividad aparente**

La resistencia de membrana y el número de transporte de contraiones (permselectividad) se pueden medir utilizando una celda electroquímica. Este experimento de banco de pruebas nos proporciona un experimento muy eficaz y rápido utilizando una pequeña pieza de muestra. El equipo y el procedimiento se describen en la presente memoria.

#### **Preparación del experimento**

- 15 (1) Unidad de medición electroquímica Solartron 1280

La unidad de medición electroquímica Solartron 1280 nos permite aplicar una corriente entre los dos electrodos de platino en los dos lados de la celda y medir la caída de voltaje por toda la membrana. Tiene 4 conectores: electrodo de trabajo (WE), contraelectrodo (CE), electrodos de referencia (RE1 y RE2). El CE y WE se utilizan para aplicar corriente y RE1 y RE2 para medir la caída de voltaje.

- 20 (2) Electrodos de referencia

Los electrodos de referencia (ver el inserto en la Figura 1) utilizados para la caracterización de la membrana se realizan en el laboratorio de I + D. Se ablanda el tubo de vidrio de 1/4", luego se dobla y se estira hasta obtener la forma que se muestra. Se inserta un tapón poroso en la punta para controlar el flujo de la disolución a una velocidad baja.

- 25 Para los ensayos de cada día se utiliza alambre de plata/cloruro de plata recién preparado. Se suministró y controló una fuente de corriente de 2-3 mA por un proveedor de energía y un amperímetro a un cátodo de alambre platino y un ánodo de alambre de plata sumergido en una disolución de HCl 0,1N. Después de varios minutos, el alambre de plata comienza a ponerse negro, lo que indica la formación de una capa de AgCl en la superficie. La disolución utilizada dentro del tubo del electrodo de referencia es una disolución de 1,0M KCl. Puesto que la disolución se filtrará a través de la punta porosa, es necesaria la adición constante de KCl (~ cada 20 min) durante el experimento.

- 30 (3) Celda de ensayo de membrana

La Figura 2 muestra la construcción detallada de la celda de ensayo electroquímica utilizada para el experimento para medir la resistencia y la permselectividad de contraiones de la membrana. Las membranas se cortan en discos usando un troquel. Los electrodos de referencia se usan para controlar la caída de voltaje por toda la membrana de ensayo

14 y los dos discos de platino 16 se usan para proporcionar una corriente a través de la membrana. La trayectoria cilíndrica de la celda 10 tiene un área de sección transversal de aproximadamente 7,0 cm<sup>2</sup>.

(4) Disoluciones

5 Todas las disoluciones se deben preparar con un nivel cuantitativo como lo indican sus cifras significativas. Estas incluyen NaCl 0,500N, HCl 1,0N y NaOH 1,0N (cáustico, usando un recipiente de plástico o un matraz volumétrico). El Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5N se utiliza para alimentar los compartimentos de electrodos sin desprendimiento de gas de cloro.

**3-III. Procedimientos de medición**

(1) Medición de resistencia

La resistencia en la presente memoria se refiere a la resistencia de área Ω-cm<sup>2</sup>. La medición contiene 3 etapas.

10 (a) Configurar las posiciones del electrodo: Antes de una medición, se establecen las posiciones horizontales del electrodo de referencia. Para establecer la posición del electrodo de referencia, se utiliza un disco de plástico rígido como sustituto de la membrana. Cada electrodo de referencia se ajusta para tocar el disco de plástico y su posición se fija mediante dos tornillos de fijación.

15 (b) medir la conductividad de la disolución: el disco de plástico luego se retiró y los dos electrodos de referencia se separaron a 1,0 cm entre ellos al retirar los bloques de plástico de 0,50 mm. La caída de voltaje entre los dos electrodos de referencia se registra a una corriente aplicada (~10-50 mA} por el Solartron 1280. La distancia de los 2 electrodos de referencia (1.00 cm en este caso), la densidad de corriente (10,00 mA) y el voltaje (a una precisión de 0,1 mV) utilizada para obtener la conductividad de la disolución (típicamente NaCl 0,50 N).

20 (c) Medición de la resistencia de la membrana: la muestra de la membrana se coloca luego mediante el carrusel de muestras y se miden nuevamente el voltaje y la corriente. La resistencia de la membrana es la resistencia total menos la resistencia de la disolución medida en el procedimiento (b).

(2) Permselectividad de contraiones (número de transporte)

Los procedimientos de medición son:

25 (a) La posición del electrodo de referencia se establece como se describe en la parte (a) de la medición de resistencia. La posición de los electrodos de referencia puede ser aproximada ya que el voltaje medido en este ensayo es teóricamente independiente de la distancia, pero se recomienda que la posición se ubique de la manera más reproducible posible.

(b) Disoluciones: después de colocar la membrana de muestra con el carrusel, se vierte una disolución de NaCl 0,500N en la parte derecha de la celda separada por la membrana de ensayo y 0,250N NaCl en el lado izquierdo de la celda.

30 (c) Medición del voltaje: el voltaje se midió (sin aplicar corriente) usando un medidor de voltaje conectado a los electrodos de platino y los datos se ingresaron en la hoja de cálculo para obtener la permselectividad del contraión.

**3-IV. Cálculos de muestra:**

C = conductividad (siemens / cm)

ρ = resistencia (ohmios / cm)

35 R = resistividad (oh m -c m 2 o Q · c m 2)

A = área (cm<sup>2</sup>)

U, V = voltaje medido (mV)

I = corriente calculada (mA)

L = distancia entre electrodos de referencia

40 (1) Conductividad del NaCl 0,500 M a una corriente de 10,00 mA y 33,1 mV medidos para una distancia del electrodo de referencia de 1,00 cm, la conductividad de la disolución:

$$C = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{R} = \frac{L}{\frac{U}{I} \times A} = \frac{1,00cm}{\frac{33,1mV}{10,0mA} \times 7,00cm^2} = 0,0432S/cm$$

(2) La resistencia de área del cálculo de la membrana necesita restar la resistencia de la disolución. Para una membrana CMX con un potencial medido de 38,0 mV, la resistencia del área es:

$$R = \frac{(38.1 - 33.1)mV}{10.0mA} \times 7.00cm^2 = 3.42\Omega \cdot cm^2$$

(3) La permselectividad (número de transporte) del catión (+) o anión (-) membrana T ± se obtiene mediante:

5

$$V = (2T_{\pm} - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_L}{a_R}$$

que se convierte en;

$$2T_{\pm} = 1 + VF/RT \left( \ln \frac{a_R}{a_L} \right)$$

10

en la que V es voltaje medido por los electrodos de referencia, R es constante de gas (8,314 Joule•K<sup>-1</sup>•mol<sup>-1</sup>) T es la temperatura Kelvin de la disolución, constante de F es constante de Faraday (96480 coulomb/mol) y a<sub>R</sub> y a<sub>L</sub> son concentraciones (formato de actividad) de la disolución en los dos lados de la membrana en la celda.

## REIVINDICACIONES

1. Una membrana de intercambio iónico para electrodiálisis que comprende un soporte de membrana microporoso que tiene un primer lado poroso y un segundo lado poroso y una estructura porosa continua que se extiende desde dicho primer lado hasta dicho segundo lado, y un polímero de transferencia de iones reticulado que llena completamente dicha estructura porosa continua, dicho polímero se forma en la estructura porosa continua y comprende el producto de polimerización de uno o más monómeros ionogénicos, un monómero neutro, y un monómero de reticulación multifuncional, en donde el monómero neutro se selecciona del grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y cloruro de vinilbencilo; en donde el monómero ionogénico es un monómero que tiene al menos un grupo cargado unido covalentemente; y en donde el soporte microporoso se produce a partir de poliolefinas o fluoruro de polivinilideno.
2. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el espesor del soporte poroso es superior a 55 micrómetros e inferior a 155 micrómetros.
3. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el espesor del soporte poroso es superior a 20 micrómetros e inferior a 55 micrómetros.
4. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la poliolefina es polipropileno, polietileno de alto peso molecular o polietileno de peso molecular ultra alto.
5. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero de transferencia de iones es un polímero de transferencia de cationes.
6. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el polímero de transferencia de iones reticulado se forma mediante la polimerización de metacrilato de 2-sulfoetilo (2-SEM), ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico (AMPS), el monómero neutro, y el monómero reticulante para formar una membrana de intercambio catiónico.
7. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el monómero neutro es acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.
8. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la membrana tiene una resistividad no superior a  $0,5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$  medida de acuerdo con la descripción.
9. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la membrana tiene una resistividad no superior a aproximadamente  $0,5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$  y una permselectividad superior a aproximadamente el 95 %, en donde la resistividad y la permselectividad se miden de acuerdo con la descripción.
10. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la membrana tiene una resistividad no superior a  $1,0 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ , en donde la resistividad se mide de acuerdo con la descripción.
11. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la membrana tiene una resistividad no superior a aproximadamente  $1,0 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$  y una permselectividad superior a aproximadamente el 95 %, en donde la resistividad y la permselectividad se miden de acuerdo con la descripción.
12. La membrana de intercambio iónico de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el monómero reticulante es dimetacrilato de etilenglicol.

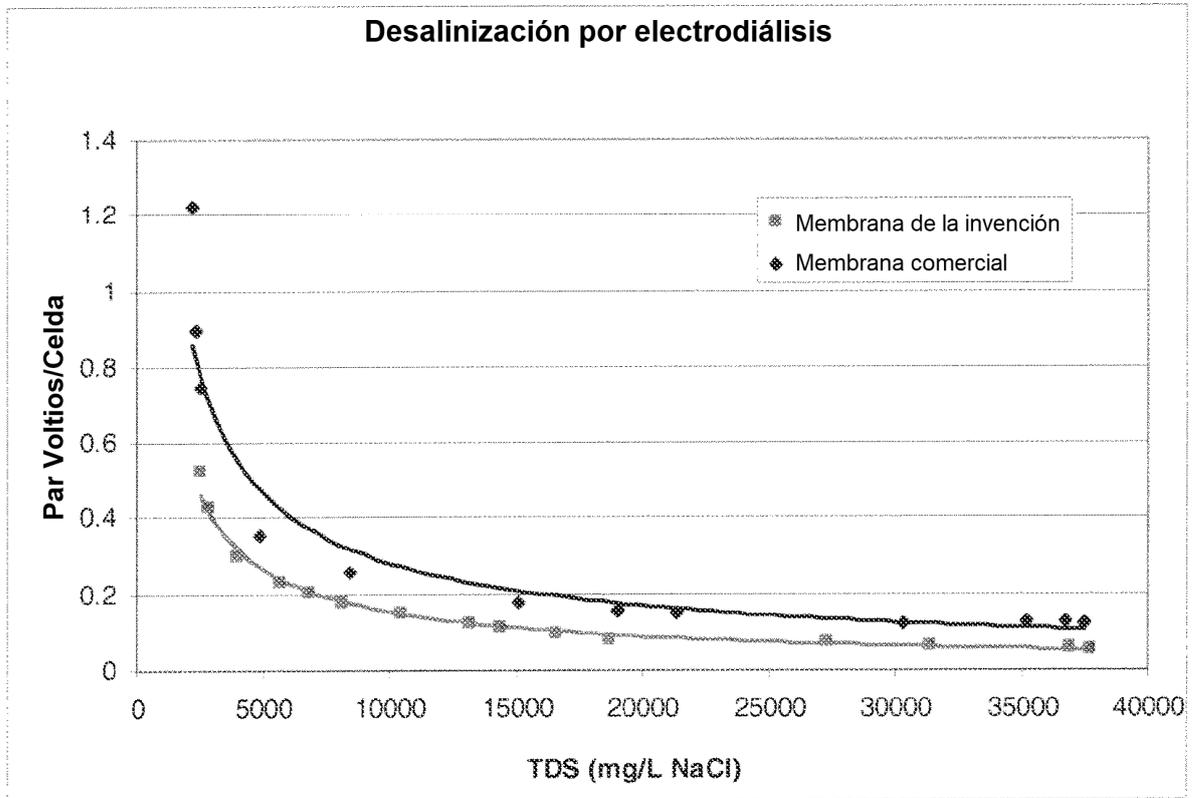
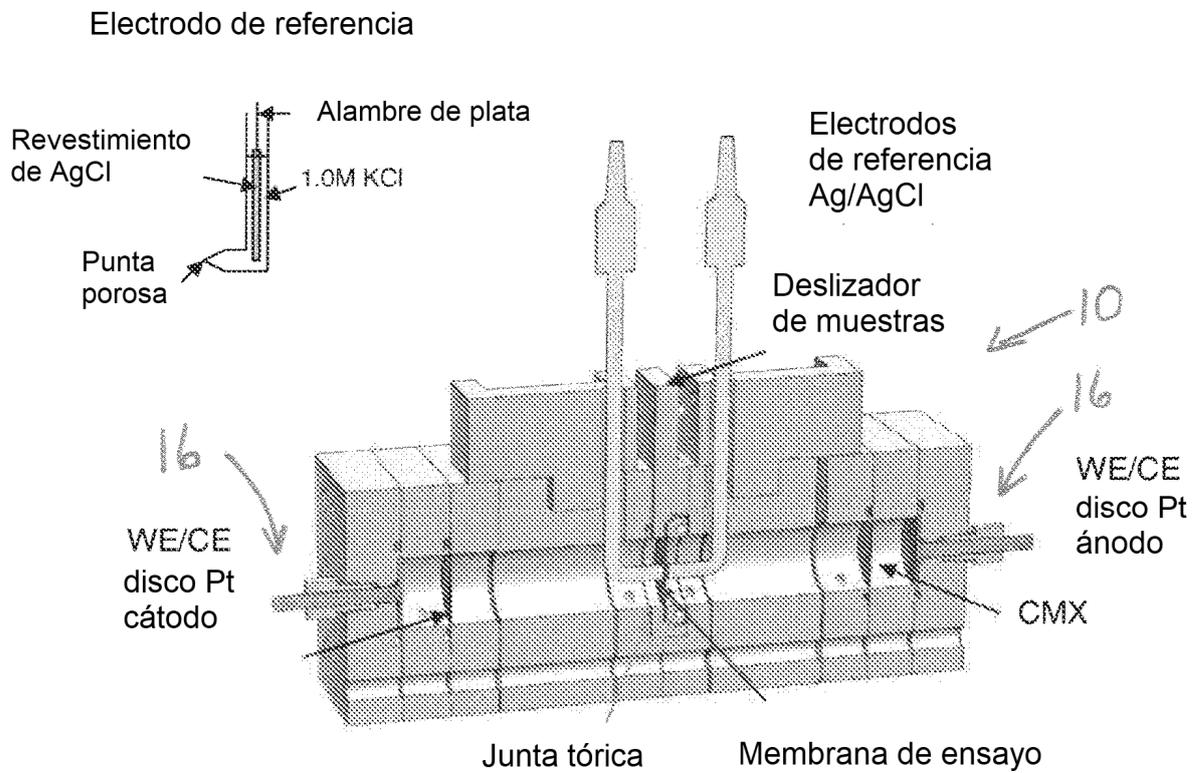


Figura 1



Construcción de la celda de ensayo de membrana y el electrodo de referencia

**Figura 2**