

B 01 D 13/14

PATENTE DE INVENCIÓN	
SECCIÓN <del>Y</del>	
CLASIFICACIÓN	C.
CLASE <u>B.01</u>	<u>C.02</u>
SUBCLASE <u>D</u>	<u>B</u>

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de membranas semi-permeables.

===== 376973

*Solicitante:* CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE, entidad italiana, residente en 7, Piazza delle Scienze, ROMA, Italia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de membranas semi-permeables, utilizables para la depuración de líquidos, en particular para el desalado de aguas salobres y marinas, mediante procesos de hiperfiltración, conocidos también

5.

4 MAY 1970

376973



bajo la denominación de "ósmosis inversa". La presente invención se refiere también a las membranas obtenidas según dicho procedimiento y susceptibles de utilizarse en el campo de la depuración de líquidos, en el proceso de hiperfiltración.

5.

Con el término "membrana" en los límites y para la finalidad de la presente invención, se designa en la descripción que sigue un material que forma una pared, cuyo espesor es inferior, y en general, notablemente inferior que su superficie y, a través de la cual, pueden

10.

suceder fenómenos semejantes a los de ósmosis, esto es, en los cuales el flujo del paso de un disolvente, a través de la membrana, va acompañado de la detención o rechazo de al menos la mayor parte de los compuestos, en particular de las sales que se encuentran disueltas en

15.

dicho disolvente. Por otra parte, tal término se encuentra extendido en las membranas, que poseen la propiedad de permeabilidad anteriormente indicada, independientemente de sus características geométricas, las membranas consideradas en la presente invención, pueden ser planas o

20.

presentar cualquier otra configuración.

El fenómeno de la ósmosis inversa, mas propiamente denominado, en consideración a las condiciones en las cuales deben operar las membranas según la invención, de "hiperfiltración", ha sido notóriamente adoptado o aprovechado, según la técnica más reciente, para obtener al menos la depuración parcial, más propiamente el desalado, de las aguas saladas y marinas, resultado este de gran interés e importancia social e industrial.

25.

30.

Para el logro de resultados de importancia concreta



- e interés práctico, es obviamente necesario que las membranas utilizadas presenten determinadas propiedades de permeabilidad, de resistencia mecánica, duración útil de servicio, regenerabilidad y otras. Es de particular importancia su capacidad de permitir un flujo sustancial o cantidad de líquido permeable, en relación con la superficie útil de la membrana, en la unidad de tiempo. Esta cantidad de flujo permeable, que comúnmente se denomina únicamente por "flujo", viene generalmente indicada por
5. un valor correspondiente a la capacidad diaria en litros, que atraviesa una membrana que tiene la superficie de un metro cuadrado, y está dado en litros  $\times m^{-2} \times día^{-1}$  ( $l.m^{-2} d^{-1}$ ).
- 10.

- Naturalmente, a la necesidad práctica de la obtención de valores aceptables del flujo, debe asociarse la propiedad de un buen rechazo, la cual a su vez está en general expresada en términos de relación de porcentaje.
- 15.

$$100 \times \frac{\text{concentración máxima} - \text{concentración mínima}}{\text{concentración máxima}}$$

20. Las características de flujo o de rechazo son claramente determinantes en la valoración del rendimiento cuantitativo y respectivamente cualitativo del sistema de hiperfiltración. Además, es necesario que el proceso de hiperfiltración no requiera la aplicación de presiones excesivas, ya sea para conseguir un compromiso aceptable entre cantidad de líquido depurado y energía absorbida en el proceso de depuración, o para eliminar las dificultades y las cargas resultantes del empleo de presiones demasiado altas. En el campo de aplicación industrial de las membranas por la hiperfiltración de las aguas salobres y marinas,
- 25.
- 30.

- 4 -  
376973



1970

en efecto, se requiere que las presiones utilizadas no superen, como máximo, las 100 atmósferas.

Para el desalado de las aguas más o menos saladas, se utilizan actualmente casi en exclusiva, membranas hi-

5. perfiltrantes constituidas por acetato de celulosa. Estas membranas, que por su naturaleza son esencialmente hidrófilas y presentan en buena medida las propiedades de permeabilidad selectividad requeridas, presentan sin embargo, algunos inconvenientes y limitaciones de servicio graves, en particular:
10. - escasa resistencia a la hidrólisis y a los agentes químicos y biológicos;
- dificultad de manipulación, debido a su baja resistencia mecánica;
15. - necesidad de conservación de las membranas en estado húmedo, cuando no estén en uso;
- dificultad de lavado de las mismas con agentes químicos, para eliminar las incrustaciones formadas durante el servicio precedente.

20. Considerado esto, es objeto de la presente invención la realización y el consiguiente empleo, en el campo de la ósmosis inversa, y más específicamente, del desalado, por hiperfiltración, de las aguas más o menos salobres, de membranas especiales dotadas de características de permeabilidad selectividad convenientes y satisfactorias, y que no estén:
25. sujetas a los inconvenientes y limitaciones anteriormente indicados u otros.

30. Según la invención, tales membranas se producen injertando sobre una matriz esencialmente de material plástico sintético, en sí mismo impermeable, o parcialmente im-

376973



- permeable al agua, moléculas monoméricas o poliméricas que contengan o que sean susceptibles de recibir, grupos activos de tipo polar. Tal injerto, se efectúa por vía química y/o mediante radiación, de modo que se obtenga
5. una permeabilidad al menos 10 veces mayor que la de dicha matriz, operando en condiciones de ósmosis inversa.

- Dichas matrices están constituidas por artículos obtenidos mediante el empleo de compuestos sintéticos de preferencia pertenecientes al grupo que comprende el politetrafluoretileno (PTFE), el polipropileno, las homopoliamidas y las copoliamidas, no excluyéndose por otra
10. parte, el empleo de otros materiales sintéticos, como el polietileno, el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilideno, los polietileno-tereftalatos, el polidiclorodifluoroetileno, los policarbonatos, los poliepóxidos
15. y otros.

- Como se ha dicho anteriormente, las moléculas monoméricas o poliméricas a injertar, pueden contener grupos polares o adquirir grupos funcionales polares mediante sucesivos tratamientos.
- 20.

- Como monómeros que contienen grupos polares, pueden emplearse ventajosamente los comprendidos en el grupo siguiente: los ácidos acrílico, metacrílico, vinilsulfónico y paraestirenosulfónico, las sales de dichos ácidos,
25. la vinilpiridina y las acrilamidas. Eventualmente, pueden emplearse los ésteres y los nitrilos de los ácidos acrílico y metacrílico, la vinilpirrolidona, los cloruros de vinilo y de vinilideno, el ácido vinil-benzoico y sus sales, y otros.

30. De entre los que no poseen grupos funcionales pola

376973



- res, se utilizan con preferencia los comprendidos en el grupo formado por los estirenos y los divinilbencenos, no siendo excluido el empleo de las olefinas que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, los hidrocarburos polietilénicos que tienen de 14 a 18 átomos de carbono, o las mezclas de estos hidrocarburos. En este caso, las funciones polares pueden obtenerse mediante conocidos procesos de sulfonación, de clorometilación, de cloración, de hidroxilación, de oxidación y otros.
- 5.
10. En el caso de que el monómero injertado no contenga grupos funcionales polares, el valor mínimo prácticamente aceptable de los grupos funcionales a introducir, por ejemplo por sulfonación, es del orden del 5 % molar de las unidades monoméricas injertadas.
15. Se ha comprobado que la característica esencial y crítica del rechazo, en la gama más conveniente de las capacidades del flujo, viene sorprendentemente mejorada cuando sobre la matriz de material sintético están injertadas, en mezcla con los monómeros u oligómeros con el fin de dar lugar a reticulación, como en el divinil y trivinilbenceno y los hidrocarburos polietilénicos reticulables.
- 20.
25. Igualmente, los resultados ventajosos procedentes de la reticulación pueden obtenerse mediante el empleo de radiaciones, o también mediante el empleo de reactivos químicos, específicamente operantes como agentes de reticulación para las moléculas poliméricas antedichas.
30. En el caso específico de aplicación de las membranas por ósmosis inversa, y más exactamente para la hiperfiltración de las aguas saladas, las propiedades combina-

376973



- das de la permeabilidad (flujo) y del rechazo, determinando conjuntamente la eficacia de la hiperfiltración, están en dependencia de la observación de una gama de relaciones en peso entre matriz y monómero o compuesto injertado.
5. Esta relación en peso, determinada por la relación entre el peso de la matriz y peso del artículo terminado, después del proceso de injerto, es claramente variable según la naturaleza de la matriz y, aunque en medida menor, del compuesto injertado.
10. En general, tal relación debe estar comprendida entre  $20/1$  y  $1/2$ . De preferencia se adoptan relaciones comprendidas entre  $3-4/1$  y  $1/1,2$ , con el empleo de matrices poliolefínicas y poliamídicas respectivamente.
- El flujo o bien la capacidad del líquido permeable por hiperfiltración, a igualdad de presión máxima, depende del espesor de la membrana. Con preferencia, las membranas producidas según la invención, para utilizarse en los campos específicos de las hiperfiltraciones y más precisamente del desalado por hiperfiltración de las aguas saladas, se forman a partir de matrices laminares de espesor comprendido entre 1 y 25 micras aproximadamente.
15. El flujo o bien la capacidad del líquido permeable por hiperfiltración, a igualdad de presión máxima, depende del espesor de la membrana. Con preferencia, las membranas producidas según la invención, para utilizarse en los campos específicos de las hiperfiltraciones y más precisamente del desalado por hiperfiltración de las aguas saladas, se forman a partir de matrices laminares de espesor comprendido entre 1 y 25 micras aproximadamente.
20. El proceso de injerto sobre la matriz puede efectuarse mediante procedimientos químicos conocidos en sí, o también provocando la reacción, entre matrices y monómeros, mediante radiaciones susceptibles de generar radicales, peróxidos o grupos químicos reactivos, la irradiación puede efectuarse mediante radiaciones electromagnéticas o corpusculares (tales como los rayos ultravioleta,  $x$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , o iones, u otros), o también con haces de iones o radicales.
25. El proceso de injerto sobre la matriz puede efectuarse mediante procedimientos químicos conocidos en sí, o también provocando la reacción, entre matrices y monómeros, mediante radiaciones susceptibles de generar radicales, peróxidos o grupos químicos reactivos, la irradiación puede efectuarse mediante radiaciones electromagnéticas o corpusculares (tales como los rayos ultravioleta,  $x$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , o iones, u otros), o también con haces de iones o radicales.
30. El proceso de injerto sobre la matriz puede efectuarse mediante procedimientos químicos conocidos en sí, o también provocando la reacción, entre matrices y monómeros, mediante radiaciones susceptibles de generar radicales, peróxidos o grupos químicos reactivos, la irradiación puede efectuarse mediante radiaciones electromagnéticas o corpusculares (tales como los rayos ultravioleta,  $x$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , o iones, u otros), o también con haces de iones o radicales.

376973



5. Las membranas producidas según la invención se han mostrado sorprendentemente idóneas para su empleo en la depuración de líquidos, en particular por desalado de las aguas salobres, por hiperfiltración, o mediante procesos de ósmosis inversa.

10. Igualmente, las membranas según la invención se han revelado sorprendentemente estables en las condiciones propias de los procesos de desalado, a la acción de los agentes químicos y de la hidrólisis. Su resistencia mecánica se ha demostrado ampliamente suficiente para su empleo en altas presiones, idóneas para el aprovechamiento industrial de estos procesos de hiperfiltración, y esto es, del orden de los 100 Kg/cm<sup>2</sup> y superiores, de modo que se obtenga la capacidad de flujo por unidad de superficie de membrana hiperfiltrante deseada.

15. Estas membranas resultan además particularmente interesantes dado su comportamiento favorable en el ejercicio de las instalaciones de desalado. Son en efecto perfectamente regenerables en cuanto son susceptibles de tratamiento con regenerantes químicos, empleados para el desprendimiento de las incrustaciones debidas bien a materiales en suspensión o presente en los líquidos en particular de las aguas saladas a tratar, bien en los productos resultantes de la corrosión de los materiales empleados en tales montajes de depuración.

20. El empleo de las membranas producidas según la invención, permite obtener rechazos superiores al 80 %. Tal resultado es ya de gran interés en el caso de la depuración de las aguas limitadamente saladas, de las cuales existen grandes disponibilidades pero que no son di-

25.

30.



réctamente utilizables para la alimentación y para empleos agrícolas e industriales.

5. Las membranas preparadas y reticuladas, según la forma preferida de actuación de la invención, permiten obtener rechazos hasta valores del orden 96-98 % y a valores aptos para el desalado de aguas marinas.

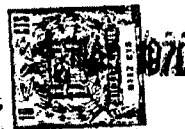
10. A tan importantes ventajas se unen aquellas de su gran duración de servicio, intermitente, y de la repetición de su empleo, previa regeneración con tratamientos de lavado con agentes químicos.

15. A continuación se dan <sup>algunos</sup> ejemplos no limitativos de realización de la invención, con el empleo de matrices de diversa naturaleza, y con injertos efectuados con compuestos y modalidades diferentes. Las membranas producidas según la invención han sido sometidas a pruebas de desalado de aguas saladas que presentaban diversos grados de salinidad, como demostración de las ventajas aportadas por la invención en su principal campo de empleo.

#### EJEMPLO 1

20. Una película de politetrafluoro-etileno, con un espesor de 3 micras, cuidadosamente lavada, se pone en un recipiente junto a estireno monómero puro y se somete a irradiaciones por medio de una fuente de radiaciones gamma, a una dosis de 0,5 Mrad, a temperatura ambiente.
25. Después de cuidadoso lavado con benceno, su peso resulta aumentado un 45 %; la membrana así tratada se coloca en una mezcla de tetracloruro de carbono y cloridrina sulfúrica al 5 %, durante 12 horas, y después se hidroliza con una solución al 10 % de Na OH.
30. Se obtiene así una membrana sulfonada con un por-

376973



- 5. centaje de los grupos  $SO_3$  del 30 % en peso, calculado sobre la película injertada con estireno. Tal membrana se ensaya en la hiperfiltración de agua marina, que contiene un 3,5 % de residuo salino. Bajo una presión de trabajo de 100 Atm, y con un reciclo de  $200 \text{ l.h}^{-1}$ , dió en condiciones de flujo de  $350 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , rechazos del orden de 80-85 %.

EJEMPLO 1 bis

- 10. Se repite el ejemplo 1, con la única excepción de que se emplea una matriz que tiene un espesor de 15 micras. En las mismas condiciones, se obtiene un flujo de  $32 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , y rechazos del orden del 90 %.

EJEMPLO 2

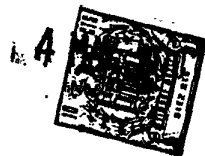
- 15. Se irradia una película idéntica a la del ejemplo 1, en presencia de estireno y se lava como se indica en dicho ejemplo 1. A continuación se trata con clorometil étere y trimetilamina, obteniéndose una membrana aniónica en vez de catiónica. La proporción de injerto resultó ser del 45 % en peso, los grupos de cloruro de trimetilamonio introducidos, correspondían al 25 % en peso de la película injertada.

- 20. Esta membrana en las condiciones de uso de los ejemplos precedentes, dió flujos de  $250 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , o rechazos del orden del 85 %.

- 25. EJEMPLO 3

- 30. Se irradió una membrana como en el ejemplo 1, en las condiciones antes indicadas, pero empleando para el injerto una mezcla de estireno con un contenido del 3 % en divinilbenceno hasta obtener el 45 % de injerto (aumento del peso por efecto del injerto). El tratamiento se

11  
376973



- completó operando con cloridrina sulfúrica, no como en el Ejemplo 1, sino hasta introducir un 32 % de los grupos  $\text{SO}_3$ , sobre el peso de la película injertada. La membrana así obtenida, empleada para la hiperfiltración de agua marina, en las condiciones descritas en el Ejemplo 1, se mostró en condiciones de dar flujos de  $280 \text{ l.m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , con rechazos superiores al 90 %, hasta el 95 %.
- Este Ejemplo demuestra de modo evidente las ventajas resultantes de la preparación y del empleo de membranas obtenidas tratando la matriz con monómeros reticulables, sucesivamente azufrados. En efecto, aunque sea con una limitada reducción del flujo (en comparación con el Ejemplo 1), se ha llegado a rechazos y a un poder de desalado muy superiores.
5. EJEMPLO 4
- Se han preparado membranas, utilizando o irradiando matrices como en el Ejemplo 1, pero utilizando como agente injertante, una solución acuosa al 50 % de ácido acrílico. Las membranas obtenidas, no requieren ulteriores tratamientos químicos. Utilizando membranas con un porcentaje del 25 % de injertado, dieron rechazos del orden del 95 %, aunque sea con flujos del orden de los  $40 \text{ l.m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ , en la hiperfiltración de agua marina, en las condiciones del Ejemplo 1.
10. EJEMPLO 5
- Se prepararon membranas, utilizando e irradiando matrices como en el Ejemplo 1, injertando como en el Ejemplo 4, pero utilizando vinilpiridina, como monómero, y se obtuvo un porcentaje del 50 % en peso de injerto. Las membranas así tratadas se introdujeron en una solu-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

376973



MAY 1971

ción metanólica de yoduro de metilo y se dejaron duran-  
te 48 horas en dicha solución. El último aumento de pe-  
so, debido a este último tratamiento, fué del 35 %.

- 5. Estas membranas, ensayadas en hiperfiltración del  
agua marina, en las condiciones del Ejemplo 1, dieron  
flujos de  $300 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , con rechazo del 86 %.

EJEMPLO 6

- 10. Se prepararon otras membranas observando las con-  
diciones de los Ejemplos 4 y 5, pero utilizando como agen-  
te injertante, una mezcla constituida por un 80 % de ace-  
tato de vinilo y un 20 % de acetato de etilo, y operando  
de modo que se obtenga un porcentaje del 90 % en peso de  
injertado.

- 15. En las pruebas de hiperfiltración de agua marina,  
en las condiciones precedentes, se obtuvieron flujos de  
 $36 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y rechazos del 84-85 %.

EJEMPLO 7

- 20. Se prepararon dos series de membranas utilizando  
matrices constituidas por una película de polipropileno,  
del espesor de 10 micras. Estas matrices fueron irradi-  
das como en el Ejemplo 1, pero empleando vinilpiridina  
como monómero de injerto. Las membranas de la primera  
serie (A) y de la serie (B) se sometieron a irradiacio-  
nes durante tiempos diferentes, de modo que se obtenga  
25. después de tratamiento con yoduro de metilo, un aumento  
global en peso (A) del 90 % y (B) 150 %.

- 30. Las membranas así obtenidas se sometieron a prue-  
bas de hiperfiltración de agua salobre que contenía  
10.000 ppm. (partes por millón) de cloruro sódico. Las  
pruebas se efectuaron en un montaje de laboratorio, a la



presión de 70 Atm. y con reciclo de 100 litros/hora, obteniendo los siguientes resultados:

membranas (A): flujo  $70 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ; rechazos 92-95 %

membranas (B): flujo  $96 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ; rechazos 91-93 %.

5. EJEMPLO 8

Una película de polietileno, que tiene un espesor de 10 micras, se trata como se ha descrito en el Ejemplo 3, de modo que se obtenga un porcentaje de injertado del 50 % en peso, y un ulterior aumento del 32 %, sobre el peso de la película injertada, como consecuencia del sucesivo tratamiento de sulfonación.

En las condiciones de prueba del Ejemplo 7, la hiperfiltración de agua salada dió flujos de  $100 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , y rechazos del 90 %.

15. EJEMPLO 9

Se utilizan matrices constituidas por una película de "Nylon 6/6", de tipo comercial, que tiene un espesor de 10 micras. Dichas matrices se injertan con vinil piridina y se tratan como se ha descrito en el Ejemplo 5, en distintas condiciones, de modo que se obtengan porcentajes entre un mínimo (C) del 50 % a un máximo (D) del 120 %.

Las membranas así obtenidas, sometidas a pruebas de hiperfiltración de agua salobre, en las condiciones indicadas en el Ejemplo 7, han dado los siguientes resultados:

membranas (C): flujo  $450 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , rechazo 90 %

membranas (D): flujo  $600 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , rechazo 72 %.

EJEMPLO 10

30. Una película de politetrafluoretileno, de 3 micras



- de espesor, se somete a la acción de gas enrarecido, se excita con microondas a una intensidad de 100 Wat, durante 5 minutos y se la hace reaccionar con estireno, de modo que se obtengan porcentajes de injertado, en peso, del 30 % al 40 %, y por ende sulfonada al 35 % en peso sobre la película injertada. Sometida a pruebas en las condiciones descritas en el Ejemplo 7, ha dado flujos de 40 a 120 l.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup> y rechazos del 50 % al 80 %.

EJEMPLO 11

10. Películas de politetrafluoretileno, de 3 micras de espesor, se ponen en contacto, en ambiente deseado, con estireno monómero puro que contiene un 3 % de divinilbenceno, y sometidas a la acción de electrones acelerados, con energía de 2 Me V, con una intensidad de 50 m A, durante (E) 1 minuto, o durante (F) 2 minutos y (G) 5 minutos respectivamente. Después, lavado y sulfonado según las modalidades descritas en el Ejemplo 1. Se han obtenido los siguientes resultados de injertado y de sulfonado expresados en peso respecto a la matriz y a la película injertada respectivamente:
20. membranas (E): estireno injertado 9,7 % grupos SO<sub>3</sub> 7 %  
membranas (F): estireno injertado 23,8 % grupos SO<sub>3</sub> 16 %  
membranas (G): estireno injertado 50,6 % grupos SO<sub>3</sub> 30 %.
- Se efectuaron pruebas de hiperfiltración, a la presión de 70 Atm. y con reciclo de 210 litros/hora, de agua salobre conteniendo 10.000 ppm. de cloruro de sodio, obteniendo los siguientes resultados:
25. membranas (E): flujo 70 l.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, rechazos 90 %  
membranas (F): flujo 205 l.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, rechazos 92 %
30. membranas (G): flujo 320 l.m<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, rechazos 88 %

376973



EJEMPLO 12

Se irradió una película como en el Ejemplo 11, bajo vacío, en ampolla de cuarzo y en presencia de monómero, con rayos ultravioleta, producidos por una lámpara de mercurio, hasta obtener el injerto al 30 % en peso de estireno y por tanto sulfonada con ulterior aumento del 20 % de peso. La membrana así obtenida, sometida a ensayos en las condiciones del Ejemplo 11, dió flujos de  $220 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y rechazos del orden del 80-83%.

10. EJEMPLO 13

Partes de una película de "Nylon 6", de tipo comercial, de 7 micras de espesor, fueron sometidas a injerto a  $25^{\circ}\text{C}$ , en una solución que contenía 6 partes de vinilpiridina, 3 partes de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 partes de  $\text{HClO}_4$  y 0,5 partes de cerio-sulfato de amonio, en 90 partes de agua. Las operaciones se desarrollaron de modo que se obtuviera, después de lavado y cuaternización en solución metanólica al 10 % de bromuro de etilo, membranas que tenían (H) el 52 % de vinilpiridina injertada, en 3 horas de tratamiento, y respectivamente, (I) el 88 % injertado, después de 6 horas siempre con el 85 % de los grupos amina cuaternizados. Partes de la misma película, utilizada como matriz, fueron sometidas a las mismas pruebas de hiperfiltración, a título de comparación.

25. Estas membranas, junto con la película original de "Nylon 6", fueron utilizadas para pruebas de hiperfiltración de agua salobre que contenía 10.000 ppm. de cloruro de sodio, en instalaciones de laboratorio, a la presión de 60 Atm. y con reciclo de 200 litros/hora, con los siguientes resultados:

30.

376973



película nylon 6: flujo  $22 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ; rechazos 11 %  
 membranas (H) : flujo  $375 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ; rechazos 66-68 %  
 membranas (I) : flujo  $350 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ ; rechazos 87-89 %.

EJEMPLO 13 bis

5. Usando las matrices y las modalidades del Ejemplo 13, se han preparado membranas, con la sola variedad de que la cuaternización ha sido efectuada añadiendo a la solución metanólica un 0,2 % de alfa-alfa'-dibromo-para ditolilsulfona, como agente de reticulación. Con un porcentaje del 90 % de injerto y el 85 % de grupos amínicos cuaternizados bajo las mismas condiciones del Ejemplo 13, se obtuvo un flujo de  $280 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , y un rechazo del 95%.

EJEMPLO 14

15. Se irradió una película de "Nylon 6", como en el Ejemplo 13, al aire, con una fuente "gamma", con una dosis compleja de 0,6 Mrad. Después de la irradiación, la matriz se injertó usando, como monómero, vinilpiridina y se sumergió varias veces en una solución metanólica de yoduro de metilo, según el Ejemplo 5. El aumento en conjunto del peso ha sido del 105 %. En las condiciones de hiperfiltración indicadas en el Ejemplo 13, se ha obtenido un flujo de  $450 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ , y un rechazo del orden del 85 %.

EJEMPLO 15

25. Una matriz, formada por una película de "Nylon 6", como en el Ejemplo 13, se injertó por vía química en una solución que contenía un 10 % de ácido acrílico, un 10 % de ácido sulfúrico N/1, en presencia del 0,1 de di-acril amidas de hexametilendiaminá, como reticulante, y de cerio-amonio sulfato, como iniciador. Con un porcentaje de
- 30.



376973

injerto del 92 % en peso con los grupos de hiperfiltración, en las condiciones descritas en el Ejemplo 13, se obtuvo un flujo de  $120 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y un rechazo del orden del 75-80 %.

5. EJEMPLO 16

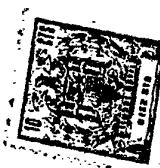
Se utilizó como matriz una película con un espesor de 24 micras y constituida por una copoliámmida de composición: 85 % nylon 6 y 15 % nylon 11. Dicha matriz se injertó al 60 % con vinilpiridina, por el procedimiento descrito en el Ejemplo 14. Los grupos amínicos se cuaternizaron en un 80 % con una solución metanólica de bromuro de etilo. Operando en las condiciones de hiperfiltración del Ejemplo 13, se han obtenido flujos del orden de los  $60 \text{ l.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$  y rechazo del orden del 85 %.

15. - N O T A -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEMBRANAS SEMIPERMEABLES; caracterizándose por lo siguiente:

- 25. 1ª.- Procedimiento para la preparación de membranas semipermeables injertadas, del tipo que presentan una permeabilidad al agua, bajo presión en condiciones de ósmosis inversa, al menos 10 veces mayor que la permeabilidad original de la matriz, y que impiden el paso
- 30. de un 70 % al menos, del contenido salino de dicha agua

- 18 -  
376973



4 MAY. 1970

- cuando es hiperfiltrada a la misma presión a través de dicha membrana, caracterizado porque comprende injertar, sobre una matriz limitadamente permeable al agua y constituida por un compuesto sintético, moléculas que, en la membrana preparada, presentan grupos activos de tipo polar,
5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se provoca una reticulación parcial del compuesto injertado.
10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el injertado se provoca sometiendo la matriz a radiaciones.
15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el injertado se provoca mediante tratamiento químico de la matriz.
20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se injertan sobre la matriz moléculas que no poseen grupos polares, introduciéndose también grupos funcionales mediante sucesivos tratamientos de la membrana injertada.
25. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se introducen grupos funcionales polares en un porcentaje superior al 5 % molar de las unidades monoméricas injertadas.
30. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la matriz se elige de un material sintético perteneciente al grupo que incluye el polipropileno, el polietileno, el politetrafluoretileno, las homopoliamidas y las copoliamidas.
- 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-



376973

racterizado porque la matriz se injerta con moléculas cuyas unidades monoméricas están comprendidas en el grupo que incluye el estireno y el divinilbenceno.

5. 9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la matriz se injerta con moléculas cuyas unidades monoméricas están comprendidas en el grupo que incluye el ácido acrílico y la vinilpiridina.

10. 10ª.- Procedimiento para la preparación de membranas semipermeables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas escritas a máquina por una sola cara.

4 MAY 1970

Madrid

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE.

J. GOMEZ ACEBO Y MODELL  
a. n. Firmador F. Hernández Ruiz