

379288

29



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION	
CLASE B 01	C 02
SUBCLASE D	C

P - 44.527

W.E. Case  
Nº 39.868

Rehecha I

Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 3 Gateway Center, Pittsburgh,  
Pensilvania, Estados Unidos  
de América.

por: "UN METODO DE FABRICACION DE UNA MEMBRANA  
SEMIPERMEABLE" (Clase Internacional BOLD C02c)

- 1 -

26.11.72

379288

29 NOV 1972



5 El método de ósmosis inversa de purificación de  
aguas, empleando membranas de acetato de celulosa, se pre-  
senta prometedor en la resolución del problema de purificar  
económicamente aguas residuales. La resolución de los pro-  
blemas del déficit de agua y la contaminación de las mismas  
es de interés creciente en los Estados Unidos y en todo el  
mundo. Las próximas décadas pueden muy bien ver que la de-  
manda de agua en los Estados Unidos supera a su suministro.  
Por consiguiente, existe una necesidad imperiosa de comer-  
10 cializar un método económico de purificación de aguas, pa-  
ra abastecer a la población nueva y satisfacer las exigen-  
cias de la Industria.

15 Las investigaciones de Breton Y Reid en la Uni-  
versidad de Florida revelaron que el acetato de celulosa  
era un material excelente formador de películas para mem-  
branas semi-permeables. Loeb, en la Universidad de Califor-  
nia modificó la preparación de estas membranas, incorporan-  
do perclorato magnésico acuoso en una solución acetónica  
de acetato de celulosa.

20 Estas membranas tipo solamente eliminan del 10  
al 30 por ciento de los sólidos disueltos en la alimenta-  
ción de agua, mediante un sistema de ósmosis inversa, pero  
ésto puede mejorarse curando las membranas en un baño de  
agua caliente, a temperaturas de hasta 88°C. Cuanto más  
25 elevada es la temperatura más alta es la eliminación; sin

379288

29



embargo cuanto más elevada es la eliminación, más bajo es el flujo de producto purificado a través de la membrana. Una membrana que proporcione 1200 litros/ m<sup>2</sup>-día, a una eliminación del 20 por ciento, solo proporcionará 40 - 80  
5 litros/ m<sup>2</sup>- día a una eliminación de impurezas del 95 por ciento.

Este flujo bajo a eliminaciones altas, es una de las razones por las que la ósmosis inversa no ha alcanzado todavía un desarrollo comercial total. Los problemas  
10 de flujo incrementado de agua purificada a elevadas velocidades de eliminación, para membranas curadas, y la mejora de la eliminación y del flujo para membranas sin curar, de manera que sea posible utilizar plásticos de baja temperatura para soportes de células de membrana, no han sido re-  
15 sueltos hasta la fecha.

Por consiguiente, el principal objeto de esta In vención es proporcionar una membrana semi-permeable para ósmosis inversa, que tiene un flujo elevado de agua pura, a altas velocidades de eliminación de impurezas.

20 Con este objeto a la vista, la presente In vención reside en una membrana semi-permeable constituida por una capa porosa de un material celulósico que forma películas poliméricas, caracterizada por la presencia de lípidos en el material celulósico.

25 Se ha encontrado que las membranas que contienen

379288

29



lípidos muestran hasta dos veces el flujo, a una eliminación de soluto y a una presión dadas, de las membranas normales de acetato de celulosa sin modificar.

5 La Invención puede apreciarse con mayor facilidad, a partir la descripción detallada de una realización preferida de la misma, que se muestra, solamente a título de ejemplo, en los dibujos que se acompañan, en los que:

10 La Figura 1 es un diagrama que muestra el fundamento de la extracción de agua dulce a partir de agua de mar o agua contaminada, utilizando un sistema tubular de ósmosis inversa.

15 La figura 2 aclara una teoría de la efusión de agua y la eliminación de impurezas en disolución, para una membrana semi-permeable que contiene una capa exterior osmótica, densa, de material celulósico que forma una película polimérica, que tiene una pluralidad de pasadizos perforados en su estructura y que contiene lípidos en una cantidad que ejerce una mejora en la eliminación de impurezas;

20 La figura 3 es una sección transversal de un aparato de moldeo utilizado en los experimentos;

La figura 4 es una ilustración en corte transversal de una de las células para membranas utilizada en el ensayo de las membranas semi-permeables de esta Invención;

25 La figura 5 es una gráfica que compara los resul

379288

29

NOV. 1972



tados obtenidos con membranas semi-permeables que contienen lípidos con los de aquellas que no contienen lípidos; y

Las figuras 6a y 6b son gráficas de tiempo de secado al aire frente a flujo y velocidad de eliminación, de una membrana semi-permeable que contiene lípidos.

La Figura 1 ilustra un sistema típico de ósmosis inversa tipo tubular. Se bombea agua de mar o agua contaminada, a través de una batería de tubos soporte, 1. La bomba 2 debe ejercer una presión superior a la presión osmótica de la alimentación y puede funcionar a una presión tan elevada como  $281 \text{ kgs/cm}^2$ . Los tubos pueden montarse en baterías de unos 150 cada una. Sirven para soportar la membrana para la ósmosis inversa, contenida dentro de la pared tubular.

Las paredes tubulares que soportan las membranas para la ósmosis inversa deben ser capaces de soportar la presión ejercida sobre ellas por la bomba y deben ser capaces, también, de permitir la salida del agua pura, 3, hacia el recipiente colector, 4. Para el agua de mar puede ser necesario el empleo de varias etapas de este tipo, antes de que el agua sea utilizable.

Módulos de soporte adecuados, para sistemas de ósmosis inversa, tanto tubular como de placa plana, son bien conocidos y pueden emplearse con las membranas semi-permeables para ósmosis inversa que contienen lípidos, de



29 NOV 1972

379288

la Invención.

Una peculiaridad interesante de las membranas se  
mi-permeables para ósmosis inversa, de acetato de celulosa,  
es que solamente eliminan sal u otras impurezas en disolu-  
5 ción, si una determinada cara está en contacto con el agua  
contaminada u otro tipo de alimentación. La capa exterior  
osmótica de acetato de celulosa es extremadamente delgada,  
unas 0,2 micras de espesor, y tiene pasadizos perforados,  
diminutos, a través de élla, como muestra la figura 2 de  
10 los dibujos. Es muy densa y es el lado que es eficaz para  
retener las impurezas disueltas en la alimentación. El res  
to de la estructura de la membrana contiene un material  
subyacente de acetato de celulosa, poroso, esponjoso, que  
constituye el 99,8 por ciento, aproximadamente, del espe-  
15 sor de la membrana. Su función es, principalmente, de so-  
porte.

El proceso mediante el cual la capa exterior os-  
mótica, densa, de acetato de celulosa ejerce su función,  
es complejo. Una teoría es que el polímero tiene grupos  
20 que fijan hidrógeno con fuerza, que aumentan la fijación  
de agua. Las moléculas de agua emigran desde uno de los  
lugares de fijación de hidrógeno hasta el próximo, dentro  
de esta capa exterior osmótica densa, a través de los pa-  
sadizos perforados, diminutos. Después de esta efusión a  
25 través de la capa exterior osmótica, activa, se recombinan

379288

29 No

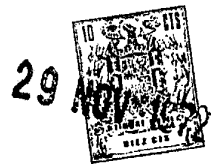


y fluyen a través de la capa soporte de acetato de celulosa, mucho más porosa, como muestra la Figura 2 de los dibujos.

5 El mecanismo exacto mediante el cual los lípidos (mezclas de ésteres saturados e insaturados de la glicerina) afectan a las características de la membrana, no se conoce con precisión en este momento. Los lípidos son tensioactivos respecto a la interfase agua-membrana y de esta forma, aun cuando son insolubles en agua por lo general,  
10 son atraídos hacia la interfase de agua. Del examen físico de las membranas semi-permeables moldeadas, que contienen lípidos, resulta evidente que los lípidos están concentrados en la capa exterior osmótica, densa. Las membranas moldeadas partiendo de soluciones que no contienen lípidos,  
15 aparecen aproximadamente iguales por ambos lados, mientras que las membranas que contienen un lípido muestran brillo por el lado correspondiente a la capa exterior osmótica, densa. Esto resulta particularmente evidente en las membranas desecadas, donde el lado de la capa exterior osmótica,  
20 densa, tiene un tacto oleoso, resbaladizo.

Se cree que se mejora la eliminación de impurezas disueltas en el agua u otra alimentación, con el empleo de cantidades efectivas de estos grupos lípidos cargados, por su concentración en la superficie de la capa exterior  
25 osmótica y en la pluralidad de pasos de agua, porosos, a

379288



través de la capa exterior de la membrana osmótica, como muestra la Figura 2. Se cree que los lípidos tapizan la superficie y los pasadizos existentes en la capa exterior osmótica, proporcionando una doble capa eléctrica en la interfase agua-membrana y dotando al revestimiento de los minutos pasadizos de una carga más negativa. Esta carga negativa permite la salida de moléculas con carga neutra, a través de la membrana, mientras que rechaza a los iones cargados. Dado que estas moléculas de lípidos pueden ser medianamente pequeñas en comparación al acetato de celulosa, son medianamente móviles y, como resulta, solamente puede necesitarse una pequeña concentración para cubrir la totalidad de las interfases de agua. Aunque el mecanismo exacto no se conoce con precisión, se sabe que cantidades efectivas de lípidos, incorporadas en la capa exterior osmótica, proporcionan membranas excelentes.

En el método de la Invención, un material celulósico que forma películas poliméricas, como por ejemplo un éter o éster celulósico, se disuelve en una solución volátil que contiene disolventes de lípidos y aditivos de esponjamiento, capaces de ocasionar la organización estructural de una capa externa osmótica, densa, de la membrana, partiendo del éter o éster celulósico. Preferentemente el disolvente es acetona, el agente de esponjamiento es formamida y el derivado celulósico es acetato de celulosa. El

379288 29 Nov 1977



lípidos debe constituir, por lo menos, el 0,1% en peso de la solución de moldeo. La solución de moldeo se moldea luego como película en forma plana o cilíndrica y se deja que se evapore una parte de la solución de moldeo durante un tiempo de secado al aire que oscila entre 0 y unos 120 segundos, haciendo que se desarrolle, en la interfase aire-solución, una capa exterior osmótica, densa. La película moldeada se sumerge entonces en un baño de lixiviación que contiene un disolvente de lixiviación, tal como el agua, donde el disolvente orgánico y el agente de esponjamiento pasan a través de la capa exterior osmótica al baño de lixiviación y el agua, desde el baño, pasa a la membrana. La membrana semi-permeable puede reticularse entonces haciendo que el acetato de celulosa se contraiga, reduciendo, presumiblemente, el tamaño de los pasadizos porosos a través de la capa exterior osmótica y permitiendo que las moléculas se alineen, ellas mismas, de forma regular de manera que todos los grupos negativos están revistiendo los pasadizos. El agua de alimentación, que contiene sólidos en disolución, se aplica a la cara de la capa exterior osmótica de elevada densidad que contiene lípidos, de la membrana semi-permeable, bajo presión, y el agua purificada se recoge desde la cara opuesta.

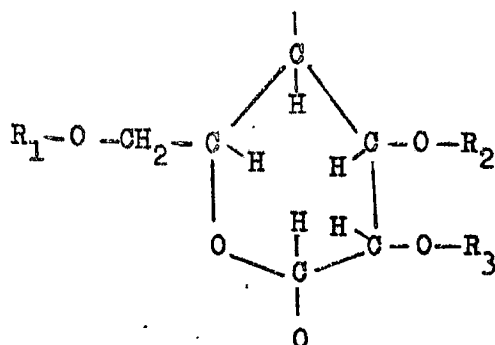
También es posible incorporar en la membrana semi-permeable los lípidos necesarios en cantidad tal que ten

379288 29



ga lugar una mejora en la eliminación de impurezas y en la salida de agua a través de la membrana, moldeando, en primer lugar, una membrana adecuada partiendo de una solución de moldeo que no contiene constituyente de lípido alguno y aplicando o incorporando después el lípido a la capa exterior osmótica de la membrana, por ejemplo, pintando sobre ella una solución de lípido.

El derivado de éter o éster celulósico que forma películas poliméricas, y que puede utilizarse en el método de esta Invención, puede tener la fórmula general:



en la que  $R_1$ ,  $R_2$ , y  $R_3$  son miembros de un grupo constituido por H,  $R_4$  y  $CR_5O$  donde H es hidrógeno,  $R_4$  es un grupo alcohol que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y  $R_5$  es un grupo alcohol que contiene de 1 a 7 átomos de carbono. Ejemplos específicos de dichos materiales que forman películas poliméricas, son: El acetato de celulosa, el acetato-

37928 8 29 Nov



-butirato de celulosa, el propionato de celulosa y la etil  
celulosa.

5 La preparación de tales sustancias es bien cono-  
cida en la técnica. El acetato de celulosa, el material ce-  
lulósico preferido para la formación de películas poliméri-  
cas, puede prepararse convirtiendo primeramente la celulo-  
sa en el triacetato, en presencia de anhídrido acético, áci-  
do acético y ácido sulfúrico. La hidrólisis parcial separa  
10 algunos de los grupos acetato, degrada las cadenas a frag-  
mentos más pequeños (de 200-300 unidades cada uno) y produ-  
ce acetato de celulosa. Una descripción detallada de la pre-  
paración y estructuras de estos éteres de celulosa y éste-  
res de celulosa, puede encontrarse en Brydson, Plastics  
Materials, D. Van Nostrand, páginas 356-376 (1966).

15 La solución volátil de moldeo, empleada en la pre-  
sente Invención, contiene disolventes y agentes de esponja-  
miento que producen poros, destinados a permitir la organi-  
zación estructural de la capa exterior osmótica, partiendo  
de un material que forma películas, mediante evaporación y  
20 lixiviación, de la solución soporte. La solución de moldeo  
contiene, preferentemente, un aditivo de esponjamiento que  
produce poros, tal como formamida (metanamida)  $\text{HCONH}_2$ , fos-  
fato de trietilo, fosfato de tetrahidrofurfurilo, y un di-  
solvente orgánico, como acetona, metiletiloetona, alcohol  
25 etílico o alcohol metílico.

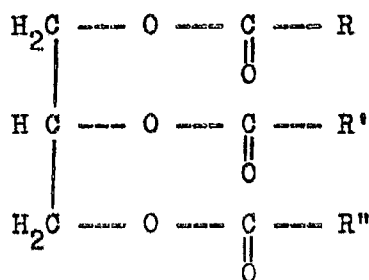
379288



El aditivo de esponjamiento es uno que no disuelve al acetato de celulosa pero que es compatible con él. Otros que se podrían incluir son el perclorato de magnesio acuoso y sustancias similares.

5 Los lípidos más útiles en esta Invención son ésteres de ácidos carboxílicos. Estos ésteres derivan de la glicerina ( $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ ) y de aquí que se conozcan como glicéridos. La estructura básica de estos lípidos de ésteres de la glicerina, se indica a continuación

10



15

en donde R, R' y R'' son, cada uno, grupos alcohol que contienen de 1 a 20 carbonos, y, preferentemente, de 1 a 8 carbonos. Estos lípidos de ésteres de glicerina, son ésteres glicerílicos mixtos, de diversos ácidos saturados e insaturados, de cadena normal, de número par de átomos de carbono. Los ácidos saturados más abundantes son los ácidos de cadena recta, de número par de átomos de carbono: caprílico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$ ), cáprico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ ), láurico

25

379288

29 NOV. 1958



( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ ), mirístico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ ), palmítico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ ) y esteárico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ ). Los ácidos insaturados corrientes son : oleico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ), linoleico ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , y linolénico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ).

Los constituyentes principales de los lípidos de ésteres de glicerina son los ácidos, que representan hasta el 90 por ciento de su peso.

En la Tabla 1 y en la Tabla 2, que figuran seguidamente, se indican ejemplos de la composición de ácidos de algunos lípidos de ésteres de la glicerina.

TABLA 1

Lípido de ésteres de glicerina	% de Ácidos saturados			% de Ácidos insaturados		
	C <sub>2</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	Un doble enlace		Dos dobles enlaces
				C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	
Triacetina	100					
Aceite de oliva		7-20	1-3	1-3	53-86	4-22
Aceite de semilla de algodón		17-2	1-3		23-44	34-55
Aceite de maiz		8-10	1-4		30-50	34-56





379288

29



bulares como planas y un circuito para ensayo de agua co-  
rriente, utilizando la presión de la tubería de agua co-  
rriente; el aparato para el moldeo de membranas de pelícu-  
la utilizado en los Ejemplos, se muestra en la Figura 3 y  
5 consiste en un recipiente hueco, 30, en el que se vierte  
la solución de moldeo. Uno de los lados de este recipiente  
tiene una cuchilla, 31, que ajusta la altura de un orifi-  
cio, 32, que se extiende a lo largo de la longitud del re-  
cipiente. La solución de moldeo fluye a través del orifi-  
10 cio sobre la placa de vidrio, 33, a medida que el recipien-  
te se mueve, formando la película moldeada, 34. El baño de  
lixiviación consta de un depósito inferior donde se mantie-  
ne una mezcla de agua y hielo, y de un par de bandejas de  
15 agua, superiores, por las que se hace circular constante-  
mente agua de hielo procedente del depósito inferior. El  
aparato para el moldeo de tubo de película fué diseñado pa-  
ra que fuera capaz de moldear tubos de 1,20 m de largo y al  
mismo tiempo fuera capaz de controlar la velocidad de mol-  
deo, el espesor de membrana el tiempo de secado al aire,  
20 el flujo de agua de lixiviación que atraviesa la membrana  
y el tiempo de lixiviación. El circuito de alta presión uti-  
lizaba una bomba Mayno que podría proporcionar hasta 7,5 li-  
tros por minuto a presiones de hasta  $35 \text{ kgs/cm}^2$ . El agua de  
alimentación para este sistema consistía en una solución de  
25 cloruro sódico de 5000 ppm. El circuito de agua corriente

379288



utilizaba como alimentación agua corriente del laboratorio a 4,92 - 5,62 kgs/cm<sup>2</sup> y que tenía de 100 a 200 ppm (partes por millón) de sólidos disueltos.

5 Las células para membranas utilizadas para ensayar membranas planas eran de tipo normal y utilizaban acero inoxidable Tipo 304 o plexiglás como materiales de construcción. Se utilizaron células redondas para el ensayo de membranas de 2,5 cm de diámetro. Esta célula, empleada en los ejemplos, se muestra en la Figura 4 de los dibujos. El cierre del lado del agua de alimentación se hace con un anillo de caucho "O", 40. El conjunto, del lado del producto, consistía en un tejido de hilo de acero inoxidable, fino, 41, cubierto con dos capas de papel, 42, estando el papel en contacto con la membrana semi-permeable moldeada, 43, que  
10 tiene una capa exterior osmótica, 44. El agua de alimentación se alimenta por la abertura 45, que está angulada para distribuir el agua, y la abertura de salida, 46. El agua purificada se saca a través de la abertura 47.

EJEMPLO 1

20 Se preparó una solución de moldeo que tenía la siguiente composición :

379288

29



255 gramos, 43,2% en peso, de acetato de celulosa  
142 " , 24,1% en peso de acetona  
170 " , 28,9% en peso de formamida (metanamida)  
25 ml , 3,8% en peso, de aceite de oliva (Lípido  
de ésteres de la glicerina que tiene  
una composición de ácidos de alrede  
dor del 10% de ácidos palmítico y  
esteárico, 83% de ácido oleico y 7%  
de ácido linoleico)

5

10

15

20

25

El acetato de celulosa sólido se añadió a los  
otros ingredientes líquidos obteniéndose una solución líquida  
viscosa. Esta solución viscosa de moldeo se vertió en el  
aparato para el moldeo de películas, descrito anteriormen-  
te, y mostrado en la Figura 3 de los dibujos, que contenía  
una cuchilla con una abertura de 0,30 mm. El aparato de mol-  
deo tenía 30 cm de largo y se movió a mano sobre una placa  
de vidrio de 30 x 30 cm, durante 5 segundos, obteniéndose  
una película moldeada de unos 25 x 25 cm. La película mol-  
deada se dejó secar al aire durante otros 55 segundos lo  
que dió un tiempo de secado al aire de unos 60 segundos. Am-  
bos, la placa de vidrio y el aparato de moldeo, estaban a  
temperatura ambiente. No se hizo ningún esfuerzo por aumen-  
tar la circulación normal de aire del laboratorio durante  
el tiempo de secado al aire. La placa de vidrio y la pelí-  
cula moldeada se sumergieron después en un baño de lixivia

379288

29 NOV

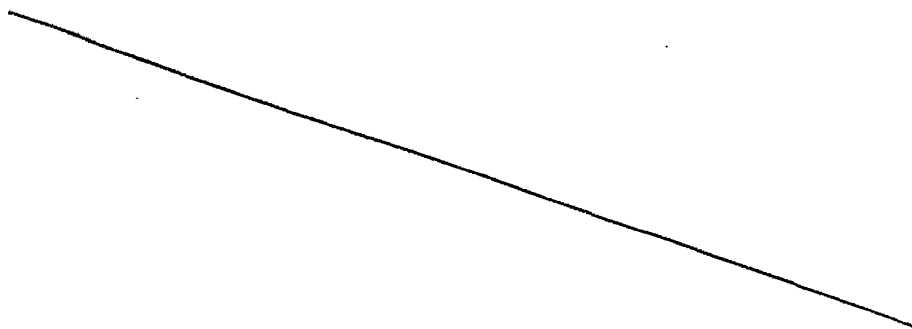


5 ción preparado a partir de una mezcla de agua corriente y hielo machacado. Después de 20 minutos la película moldeada de membrana semi-permeable de 0,30 mm de espesor se separó de la placa de vidrio. El lado de la capa externa osmótica aparecía brillante. Se cortó de la membrana semi-permeable sin curar una pequeña muestra de 2,5 cm de diámetro y se montó en una célula para membranas, normal, de acero inoxidable del tipo de las descritas anteriormente y mostrada en la Figura 4 de los dibujos.

10 Se alimentó en la célula de membranas agua corriente, que contenía 100 ppm de sólidos disueltos, frente al lado de la capa exterior osmótica de la membrana, a 5,62 kgs/cm<sup>2</sup>. La membrana semi-permeable sin reticular funcionó con un 86% de eliminación de sólidos disueltos, con un flujo de agua purificada de 101 litros/ m<sup>2</sup>. día.

EJEMPLO 2

Se preparó una solución de moldeo que tenía la composición siguiente:



379288

29 NOV.



142 g, 25,7% en peso, de acetato de celulosa  
255 g, 46,2% en peso, de acetona  
142 g, 25,7% en peso, de formamida (metanamida)  
15 ml, 2,4% en peso, de aceite de semilla de algodón  
5 (lípidos de ésteres de glicerina que tiene una composición de ácidos de alrededor del 27% de ácidos palmítico y esteárico, 19% de ácido oléico y 54% de ácido linoleico).

Se añadió el acetato de celulosa, sólido, a los  
10 otros ingredientes líquidos obteniendo una solución líquida viscosa. Esta solución de moldeo, viscosa, se vertió en el aparato para el moldeo de películas, descrito anteriormente y mostrado en la Figura 3 de los dibujos, que contenía una cuchilla con una abertura de 0,30 mm. El aparato  
15 de moldeo tenía 30 cm de longitud y se movió a mano sobre una placa de vidrio de 30 x 30 cm, durante 5 segundos, obteniendo una película moldeada de unos 25 x 25 cm. La película moldeada se dejó secar al aire durante otros 55 segundos, lo que dió un tiempo de secado al aire de unos 60 segundos.  
20 Tanto la placa de vidrio como el aparato de moldeo estaban a temperatura ambiente. No se hizo ningún esfuerzo para aumentar la circulación normal de aire en el laboratorio durante el tiempo de secado al aire. La placa de vidrio y la película moldeada se sumergieron después en un  
25 baño de lixiviación preparado partiendo de una mezcla de

379288

29 NOV.



5 agua corriente y hielo machacado. Después de 20 minutos la película moldeada de la membrana semi-permeable, de 0,30 mm de espesor, se separó de la placa de vidrio. El lado de la capa exterior osmótica aparecía brillante. Se cortó después una pequeña muestra de la membrana semi-permeable, sin curar, de 2,5 cm de diámetro y se dejó aparte.

10 El resto de la membrana semi-permeable sin curar, se sumergió en un baño de curado, de agua, a 68°C, durante 10 minutos. Se cortó entonces una pequeña muestra de la membrana semi-permeable de 2,5 cm de diámetro y se dejó aparte.

El resto de la membrana semipermeable se sumergió en un baño de curado, de agua, a 71°C, durante 10 minutos. Se cortó entonces una pequeña muestra de la membrana semi-permeable, de 2,5 cm de diámetro y se dejó aparte.

15 Estas tres membranas semi-permeables (sin curar, curada a 68°C y curada a 71°C) se montaron entonces en las células para membranas, de acero inoxidable, descritas anteriormente y mostradas en la Figura 4 de los dibujos.

20 Se alimentó a las células de las membranas, agua corriente conteniendo 100 ppm de sólidos disueltos, frente al lado de la capa exterior osmótica de la membrana, a 5,62 kgs/cm<sup>2</sup>.

25 La membrana semi-permeable sin curar funcionó al 62% de eliminación de sólidos disueltos, con un flujo de agua purificada de 374 litros/ m<sup>2</sup>. día.

379288

29



La membrana semi-permeable curada a 68°C funcionó al 78% de eliminación de sólidos disueltos, con un flujo de agua purificada de 179 litros/ m<sup>2</sup>.día.

5 La membrana semi-permeable curada a 71°C funcionó al 85% de eliminación de sólidos disueltos con un flujo de agua purificada de 110 litros/m<sup>2</sup>.día.

EJEMPLO 3

Se prepararon tres soluciones de moldeo, que tenían las composiciones siguientes :

10

SOLUCION A

128 gramos, 21,8% en peso de acetato de celulosa  
284 gramos, 48,7% en peso de acetona  
170 gramos, 29,2% en peso de formamida (metanamida)  
2 ml , 0,3% en peso de triacetina (Triacetato de glicerina)

15

SOLUCION B

142 gramos, 23,6% en peso de acetato de celulosa  
284 gramos, 47,4% en peso de acetona  
20 170 gramos, 28,4% en peso de formamida (metanamida)  
5 ml , 0,6% en peso de triacetina (triacetato de glicerina)

379288

29 NOV.



SOLUCION C

142 gramos, 25,0% en peso de acetato de celulosa  
255 gramos, 45,0% en peso de acetona  
170 gramos, 30,0% en peso de formamida (metanamida)

5

Esta solución de moldeo no contenía lípidos, pero se considera como una solución de moldeo excelente para eliminaciones elevadas, para membranas semi-permeables de ósmosis inversa.

10

Este EJEMPLO ilustra la superioridad de las membranas que contienen lípidos sobre las membranas que no contienen lípidos, pero que poseen % en peso comparables de los ingredientes de partida básicos, en ensayos bajo idénticas condiciones de laboratorio.

15

En los tres casos el acetato de celulosa sólido se añadió a los otros ingredientes líquidos, obteniéndose una solución líquida viscosa. Cada una de estas soluciones de moldeo, viscosas, se vertió en el aparato para moldear películas, descrito anteriormente y mostrado en la Figura 3 de los dibujos, que contenía una cuchilla con una abertura de 0,15 mm. El aparato de moldeo tenía 30 cm de largo y en los tres casos se movió a mano sobre una placa de vidrio de 30 x 30 cm, en 5 segundos, obteniéndose tres películas moldeadas de unos 25 x 30 cm cada una. Se dejaron secar al aire las tres películas moldeadas, durante unos 5

20

25

379288

29



segundos, lo que dió un tiempo de secado al aire de unos  
10 segundos, para cada una de las tres películas moldeadas.  
Después cada placa de vidrio y la película moldeada,  
se sumergió en un baño de lixiviación preparado partiendo  
5 de una mezcla de agua corriente y hielo machacado. Después  
de 20 minutos las tres películas moldeadas, de membrana  
semi-permeable, de 0,15 mm de espesor, se separaron de  
sus respectivas placas de vidrio. Los lados de la cara exterior  
osmótica de las membranas procedentes de las Solu-  
10 ciones A y B aparecían brillantes. Después se cortó una  
pequeña muestra de cada una de las membranas semi-permeables  
sin curar, de 2,5 cm de diámetro, y se dejó aparte.

MEMBRANA DE LA SOLUCION A

El resto de la membrana semi-permeable sin reticular,  
15 moldeada a partir de la SOLUCION A, se sumergió en un  
baño de curado, de agua, a 63°C, durante 10 minutos.  
Luego se cortó una pequeña muestra de la membrana semi-  
permeable, de 2,5 cm de diámetro, y se dejó aparte.

El resto de la membrana semi-permeable se sumergió  
20 en un baño de curado, de agua, a 76°C, durante 10 minutos.  
Luego se cortó una pequeña muestra de la membrana semi-  
permeable de 2,5 cm de diámetro y se dejó aparte.

Se siguió el mismo procedimiento, obteniéndose  
muestras de membranas semi-permeables curadas a 82°C y  
25 88°C.

379288

29



MEMBRANA DE LA SOLUCION B

El resto de la membrana semi-permeable sin curar, moldeada a partir de la SOLUCION B, se sumergió en un baño de curado, de agua, a 71°C, durante 10 minutos. Luego se cortó una pequeña muestra de la membrana semi-permeable, de 2,5 cm de diámetro y se dejó aparte.

La membrana semi-permeable restante se sumergió en un baño de curado de agua a 79°C, durante 10 minutos. Después se cortó una pequeña muestra de la membrana semi-permeable de 2,5 cm de diámetro y se dejó aparte.

Se siguió el mismo procedimiento para obtener muestras de membranas semi-permeables curadas a 82°C y 88°C.

MEMBRANA DE LA SOLUCION C

La membrana semi-permeable restante, sin curar, moldeada a partir de la SOLUCION C, se sumergió en un baño de curado de agua, a 71°C, durante 10 minutos. Luego se cortó una pequeña muestra de la membrana semi-permeable de 2,5 cm de diámetro y se dejó aparte.

El resto de la membrana semi-permeable se sumergió en un baño de curado de agua, a 79°C, durante 10 minutos. Luego se cortó una pequeña muestra de la membrana semi-permeable de 2,5 cm de diámetro, y se dejó aparte.

Se siguió el mismo procedimiento para obtener muestras de membranas semi-permeables curadas a 82°C y a

379288

29 NOV 1972



88°C.

5 Esto proporcionó cinco muestras de MEMBRANA DE LA SOLUCION A (sin curar, curada a 63°C, curada a 76°C, curada a 82°C y curada a 88°C), cinco muestras de MEMBRANA DE LA SOLUCION B (sin curar, curada a 71°C, curada a 79°C, curada a 82°C y curada a 88°C.), y cinco muestras de MEMBRANA DE LA SOLUCION C (sin curar, curada a 71°C, curada a 79°C, curada a 82°C y curada a 88°C).

10 Estas quince membranas semi-permeables para ósmosis inversa, se montaron después en las células para membranas, de acero inoxidable, descritas anteriormente y mostradas en la Figura 4 de los dibujos. En todos los casos la placa de vidrio y el aparato de moldeo estaban a temperatura ambiente. No se hizo ningún esfuerzo para aumentar  
15 la circulación normal de aire en el laboratorio, durante el tiempo de secado al aire. En todos los casos el tiempo de secado al aire fué de unos 10 segundos y el espesor de membrana fué de 0,15 mm.

20 En todos los casos se alimentó, en las respectivas células de membranas, frente al lado de la capa exterior osmótica, a  $5,62 \text{ kgs/cm}^2$ , agua corriente que contenía 100 ppm de sólidos disueltos. Los resultados comparativos se muestran en la Figura 5, que es una gráfica del flujo de agua purificada frente al tanto por ciento de eliminación  
25 ción de sólidos disueltos en el agua corriente de alimenta

379288



ción. La línea A representa los resultados de las membranas semi-permeables moldeadas partiendo de la SOLUCION A que contenía 0,3 % en peso de un lípido de éster de la glicerina (triacetina). La línea B representa los resultados de las membranas semi-permeables moldeadas partiendo de la SOLUCION B que contenía el 0,6% en peso de un lípido de éster de la glicerina (triacetina). La línea C representa los resultados de las membranas semi-permeables moldeadas partiendo de la SOLUCION C, que no contenía lípidos. Cada punto, en las líneas, representa el resultado a una temperatura dada de curado, indicada sobre la gráfica.

Como puede apreciarse en la Figura 5, las membranas semi-permeables sin curar que contenían lípidos dan de 1,15 a 2 veces el flujo de la membrana semi-permeable sin curar, que no contenía lípidos, al mismo tanto por ciento de eliminación. A una temperatura de curado de 71°C, la membrana semi-permeable que contenía el 0,6 % en peso de lípidos, dió 1,6 veces el flujo de la membrana semi-permeable sin curar que no contenía lípidos, al mismo tanto por ciento de eliminación.

#### EJEMPLO 4

Se preparó una solución de moldeo que tenía la composición siguiente:

379288<sup>29</sup>

NOV.



142 gramos, 24,7% en peso de acetato de celulosa  
255 gramos, 44,6% en peso de acetona  
170 gramos, 29,7% en peso de formamida (metanamida)  
5 ml , 1,0% en peso de triacetina (triacetato  
de glicerina)

5

10

15

20

25

El acetato de celulosa sólido se añadió a los otros ingredientes líquidos obteniendo una solución líquida viscosa. Esta solución viscosa de moldeo se vertió en el aparato para el moldeo de películas, descrito anteriormente y mostrado en la Figura 3 de los dibujos, que contenía una cuchilla con una abertura de 0,18 mm. El aparato de moldeo tenía 15 cm de largo y se movió a mano sobre una placa de vidrio de 15 cm x 1,37 m, en 50 segundos. La película moldeada se dejó secar al aire durante unos 10 segundos. Tanto la placa de vidrio como el aparato de moldeo estaban a temperatura ambiente. No se intentó aumentar la circulación normal de aire en el laboratorio durante el tiempo de secado al aire. La placa de vidrio y la película moldeada se sumergieron entonces en un baño de lixiviación, preparado partiendo de una mezcla de agua corriente y hielo machacado. Después de 20 minutos la membrana semi-permeable moldeada de 0,15 mm de espesor, se separó de la placa de vidrio. La cara de la capa exterior osmótica aparecía brillante. Partiendo de esta membrana semi-permeable, pudieron tomarse muestras que tenían tiempos de secado al

379288 29



aire que variaban entre 10-60 segundos. Se cortaron cuatro muestras de 2,5 cm de diámetro de la membrana semi-permeable, sin curar, que correspondían a unos 10 segundos de tiempo de secado al aire (del verdadero extremo de la película moldeada), 20 segundos de tiempo de secado al aire, 30 segundos de tiempo de secado al aire (del centro de la película moldeada), 40 segundos de tiempo de secado al aire y 50 segundos de tiempo de secado al aire.

El resto de la membrana semi-permeable se sumergió en un baño de curado, de agua, a 71°C, durante 10 minutos. Se cortaron, de la membrana semi-permeable muestras de 2,5 cm de diámetro, que correspondían a unos 15, 20 y 30 segundos de tiempo de secado al aire.

Estas siete membranas semi-permeables se montaron en células para membranas, de acero inoxidable, descritas anteriormente y mostradas en la Figura 4 de los dibujos.

Se alimentó a las respectivas células de membrana, frente a las caras de la capa externa osmótica de las membranas, agua corriente que contenía 100 ppm de sólidos disueltos, a 5,62 kgs/cm<sup>2</sup>. Los resultados se indican en las Figuras 6a y 6b, gráficas de tiempo de secado al aire frente a flujo de agua purificada y tanto por ciento de eliminación de sólidos disueltos en la alimentación de agua corriente. La línea D representa los resultados de

379288



las membranas semi-permeables, sin curar. La línea E representa los resultados de las membranas semi-permeables curadas.

5 Como puede apreciarse en las Figuras 6a y 6b, se consiguen, para esta composición particular de la solución de moldeo, flujos y velocidades de eliminación excelentes, en tiempos de secado al aire comprendidos entre 10 - 30 segundos. Otras composiciones de soluciones de moldeo, tales como las de los Ejemplos 1 y 2, indican que un tiempo de  
10 secado al aire de 60 segundos, produce membranas excelentes y no hay razón para pensar que tiempos de secado al aire de hasta unos 2 minutos, no han de producir buenas membranas semi-permeables.

15 En la totalidad de las membranas, después de que la acetona y la formamida se han evaporado y se ha lixiviado, el lípido existente en el material celulósico que forma la película polímera, es, en tanto por ciento en peso, 0,5 - 9% del material celulósico.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 13 de Mayo de 1.969, bajo el Nº 824.115, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

379288



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de  
Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un método de fabricación de una membrana se  
mi-permeable compuesta de una capa porosa de un material  
celulósico que forma películas poliméricas, en el que se  
10 forma una solución de moldeo mezclando un material caluló-  
sico que forma películas poliméricas, un disolvente y un  
aditivo de esponjamiento, y se moldea una película partien-  
do de la mezcla, después de lo cual dicha película se seca  
y somete a lixiviación, formando una membrana semi-permea-  
15 ble con una capa exterior osmótica, que se caracteriza por  
añadir lípidos a dicha solución.

2.- Un método según la reivindicación 1, que se  
caracteriza por seleccionar el material celulósico que for  
ma películas poliméricas, del grupo constituido por éste-  
res de celulosa y éteres de celulosa, ser el disolvente  
20 un disolvente orgánico, ser el lípido un lípido de éster  
de glicerina y contener, la solución de moldeo, 0,1% en  
peso, por lo menos, de lípido de éster de glicerina.

3.- Un método según la reivindicación 1, que se  
25 caracteriza por seleccionar el material celulósico que for

29 NOV



379288

ma películas poliméricas, del grupo constituido por acetato de celulosa, acetato-butirato de celulosa, propionato de celulosa y etil celulosa.

5 4.- Un método según las reivindicaciones 2 ó 3, que se caracteriza por seleccionar el disolvente orgánico del grupo constituido por acetona, metil etil cetona, alcohol etílico y alcohol metílico.

10 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por seleccionar el aditivo de esponjamiento del grupo constituido por formamida, fosfato de trietilo, fosfato de tetrahidrofurfurilo y perclorato de magnesio.

15 6.- Un método según la reivindicación 5, en donde el disolvente orgánico es acetona y el aditivo de esponjamiento es formamida, que se caracteriza por someter a lixiviación la membrana en un baño de agua y después de esto curarla a una temperatura da hasta unos 93°C.

20 7.- Un método según la reivindicación 3, en donde el material celulósico que forma películas poliméricas es acetato de celulosa, que se caracteriza por secar la película al aire.

8.- Un método según la reivindicación 7, que se caracteriza por tener el lípido de éster de glicerina la fórmula :

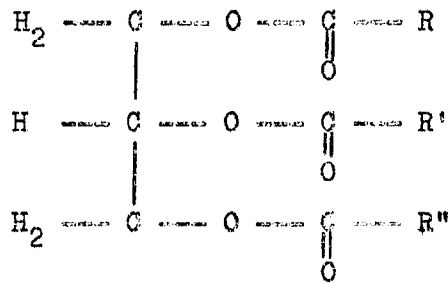
*ru:*

379288

29 NOV 1972



5



en la que R, R' y R'' son grupos alcoholilo que contienen de 1 a 8 carbonos.

10

9.- Un método de fabricación de una membrana semipermeable.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

15

Esta Memoria consta de treinta y tres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,  
P.A.

29 NOV. 1972

Alberto de Lizaso  
Por ESCRIBIR

26.11.72  
AMC/

*M.*

379288



LEYENDAS EN LOS DIBUJOS

Figura 5

En abscisas se representa el flujo en litros/m<sup>2</sup> día

En ordenados se representa el % de eliminación

Línea A: 0,3% en peso de lípido

Línea B: 0,6% en peso de lípido

Línea C: sin lípido

Sc = sin curar

Figura 6A

En ordenadas se representa el % de eliminación

Línea E: curado a 71°C

Línea D: sin curar (Sc)

Figura 6B

En abscisas se representa el tiempo de secado al aire

(t.s.a.) en segundos

En ordenadas se representa el flujo en litros/m<sup>2</sup> día

Línea D: sin curar (Sc)

Línea E: curado a 71°C

37-9288

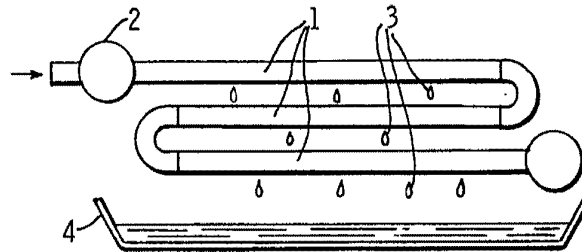


FIG. 1

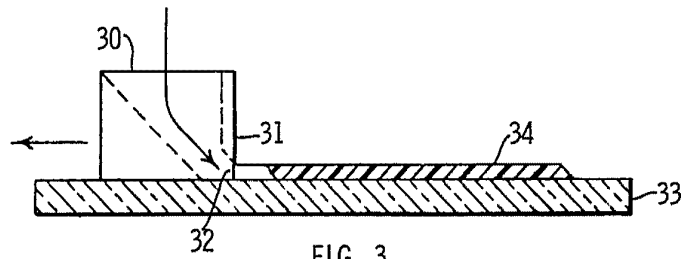


FIG. 3

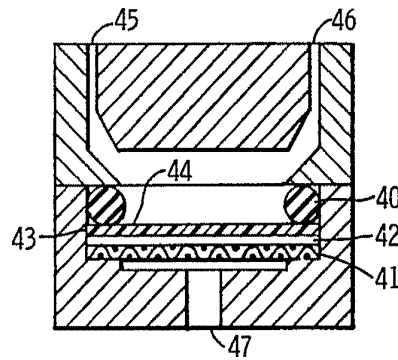


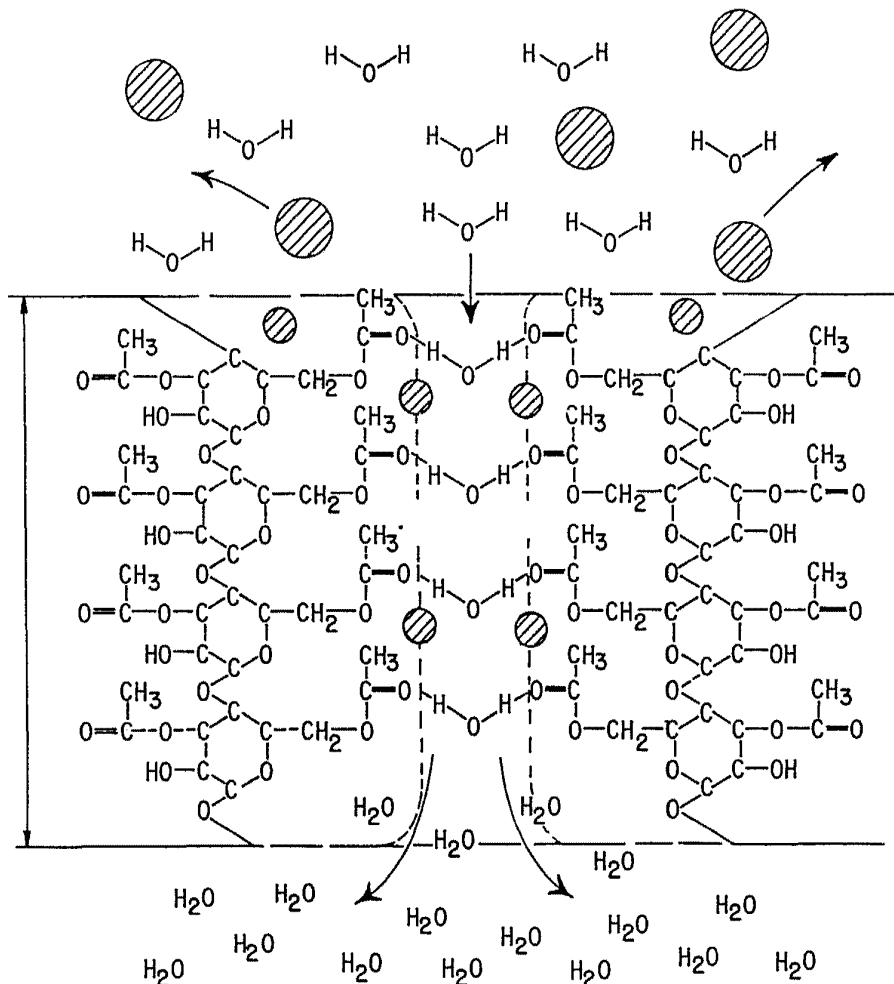
FIG. 4

For Order. *[Signature]*



379288

FIG. 2



ALBERTO *[Signature]*  
For Patent

37928A

