


405734

405734

PATENTE DE INVENCION

LC E (7306) Case OI 2.

Int. Cl.: B01D



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MEMBRANAS SEMIPERMEABLES

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

Esta invención se relaciona en general con la tecnología de la producción de las llamadas "membranas hiperfiltrantes" que son particularmente, pero no exclusivamente, adecuadas para la purificación y, preferiblemente para la

5. producción de agua potable a partir de agua de mar o de



otras aguas salinas. La invención cubre también a las membranas producidas de acuerdo con la tecnología particular, tal como más adelante se indicará y definirá. Por el término "membrana", en el transcurso de esta memoria y en las

5. reivindicaciones adjuntas, se quiere dar a entender cualquier cuerpo o elemento que tiene un espesor generalmente uniforme y muy pequeño con respecto a por lo menos uno de sus tamaños, siendo esto independiente de la configuración geométrica de la misma, por ejemplo, plana o mostrando una abertura o curvatura cerrada.
- 10.

Debido a la gran importancia del problema de la purificación o desmineralización de los líquidos en general, y sobre todo de las aguas de mar o saladas, ya se han propuestos múltiples soluciones posibles para el mismo problema, habiendo sido todas ellas examinadas a fondo. Una solu-

15. ción altamente interesante, que parece conducir a resultados concretos, consiste en la preparación y empleo de membranas hiperfiltrantes, denominadas también membranas "selectivamente permeables" y en la utilización de las mismas membranas por procedimientos que han sido definidos por el
20. término "ósmosis invertida", puesto que tales membranas, cuya naturaleza inherente debería permitir la aparición de fenómenos de ósmosis a través de ellas, son atravesadas por el disolvente en una dirección opuesta a la cual se presenta el fenómeno de ósmosis, ejerciendo desde el lado de
25. concentración superior de soluto, una presión convenientemente superior a la presión osmótica que termina espontáneamente por efecto de dicho fenómeno.

30. A este respecto, existe bastante literatura, y se hace referencia a la misma para un conocimiento más comple-



to del problema a considerar y de sus premisas. Omitiendo los intentos más antiguos, los cuales no condujeron a resultados sonados, será suficiente llamar la atención sobre una de las tecnologías más prometedoras que se está considerando hoy día, basada en el empleo de membranas semipermeables de naturaleza celulósica. La tecnología de producción de las membranas se encuentra muy avanzada, tal como se describe, por ejemplo, en las Patentes USA No. 3.283.042 y 3.344.214.

5. Dichas tecnologías cubren también ciertos procedimientos específicos para la producción de las membranas bajo condiciones tales de obtener una diferenciación al menos física en la microestructura de los lados de las mismas.

10. Una de las principales dificultades que han sido encontradas en la producción de membranas semipermeables prácticamente utilizables, reside en el hecho de que solamente pueden obtenerse velocidades de flujo aceptables de líquido hiperfiltrado (aunque no en la cantidad más deseable) junto con valores también aceptables de retención de soluto (dichas nociones serán discutidas de nuevo y aún mejor analizadas más adelante) cuando la membrana es extremadamente fina, lo cual contrasta evidentemente con la necesidad de poseer una resistencia mecánica suficiente, con la posibilidad de una producción comercial de las mismas, con la seguridad de la ausencia absoluta de agujeros, desgarros u otras roturas, y similarmente.

15. Como puede ser deducido a partir de la literatura relacionada y de los resultados más o menos satisfactorios obtenidos hasta el presente, se han obtenido resultados bastante aceptables mediante el empleo de membranas semi-

- 20.

- 25.

- 30.

405734

- 4 -



- permeables de naturaleza celulósica solamente. Sin embargo, con tales compuestos surgen más dificultades serias, entre las cuales se encuentran su pobre resistencia y estabilidad a la hidrólisis y a los agentes químicos y biológicos, su difícil manipulación, su difícil lavado y limpieza mediante agentes químicos y la necesidad de tener que almacenar dichas membranas en estado húmedo cuando no se encuentran en operación, con lo cual, las interesantes características de la permeabilidad selectiva relativamente buena de dichas membranas son superadas en su mayor parte.
- 5.
- 10.

- Debido a las anteriores razones, los investigadores de este campo han dirigido su atención hacia otros materiales y, en particular, hacia los materiales sintéticos, por ejemplo, politetrafluoretileno, polipropileno y poliamidas, investigando procedimientos mediante los cuales podría impartirse una permeabilidad suficientemente selectiva a las membranas obtenidas a partir de dichos materiales sintéticos.
- 15.

- De acuerdo con las anteriores proposiciones de la entidad solicitante (véase la Patente Italiana No. 849.115 y la Patente Belga No. 746.629) la propiedad insatisfactoria de una permeabilidad selectiva, desde el punto de vista de capacidad de retención (normalmente expresada como la relación de soluto originalmente presente aguas arriba de la membrana a soluto existente aguas abajo de la misma, y que en general se indica como un porcentaje) y la velocidad de flujo igualmente insatisfactoria de dichos productos sintéticos, pueden mejorarse mediante procesos químicos y/o físico-químicos adecuados.
- 20.
- 25.

30. A pesar de que se ha hecho referencia a las paten-



tes anteriormente mencionadas para detallar en lo posible los citados procedimientos, se ha visto conveniente recordar brevemente la propuesta de la presencia de moléculas monómeras, que contienen grupos activo de tipo polar, y/o

5. capaces de recibir dichos grupos, injertadas químicamente o por radiación sobre una matriz de película esencialmente im permeable al agua fabricada a partir de dichos productos sin téticos, con lo cual se imparte una permeabilidad mucho más elevada (por ejemplo, 10 veces) que la del material de película original, a dichas matrices inherentemente estancas al

10. agua.

Con el fin de mejorar la capacidad retentiva de dichos materiales, así como sus velocidades de flujo (como un resultado de la permeabilidad mejorada de los mismos) se

15. ha propuesto un procedimiento de reticulación de la matriz de película previamente tratada.

La validez de la propuesta anterior ha sido comprobada tanto por la experimentación original como por sucesivas investigaciones. Se han obtenido velocidades de flujo y valores de retención bastante favorables (si bien no los

20. más favorables), trabajando con aguas ligeramente saladas. Sin embargo, los resultados más favorables han sido obtenidos solamente trabajando bajo condiciones comercialmente im practicables, tanto debido a que fueron necesarias presiones excesivamente elevadas para la hiperfiltración (y por lo tan

25. to no económicas y que requieren instalaciones que trabajan bajo condiciones inaceptablemente severas) y debido a que los mismos resultados fueron obtenidos mediante el empleo de matrices y membranas procesadas que tienen un espesor de-

30. masiado pequeño con lo cual conducen en adición a dificulta-



des practicamente insalvables en su produccion, manipulacion, instalacion y servicio.

5. Considerando todo lo anterior, debe conocerse que en el presente estado de desarrollo del campo de las membranas semipermeables e hiperfiltrantes, las dificultades más fuertes y aparentemente insalvables han sido encontradas a la hora de conseguir un compromiso aceptable entre una buena velocidad de flujo y una buena retención, particularmente en el campo altamente interesante de la desalificación de aguas fuertemente saladas, e incluso de aguas de mar.
10. Para obtener las propiedades anteriores, deben salvarse dificultades consistentes en la necesidad de cumplir con requisitos que son fuertemente antagonistas entre sí y que más adelante serán mejor elucidados y analizados, en el transcurso de esta memoria.
- 15.

- Una vez establecido lo anterior, una finalidad de esta invención consiste en la provisión de un método para la producción de membranas hiperfiltrantes, para las finalidades anteriormente indicadas o equivalentes, las cuales no son responsables, o en un grado mucho menos responsable que los materiales producidos y procesados de acuerdo con las técnicas conocidas hasta el presente, de los inconvenientes y limitaciones que sufren individualmente o generalmente dichos materiales.
- 20.

25. Más particularmente, un objeto de esta invención consiste en la provisión de un método para la preparación y procesado de matrices de películas sintéticas, independientemente de las características geométricas de las mismas, mediante el cual existe la posibilidad de obtener un compromiso sorprendentemente favorable entre la velocidad de
- 30.



flujo y la retención, mediante cuyo método se fabrican materiales de partida, inherentemente ventajosos y deseables desde otros puntos de vista, utilizables real y ventajosamente para la producción de membranas selectivamente permeables de alta calidad.

5.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, un objeto más de la misma consiste en la provisión de un método mediante el cual se forman y procesan por separado matrices de películas sintéticas originalmente heterogéneas, de modo que se hacen a las mismas potencialmente seguras, después de haberse unido en una membrana semipermeable compuesta, para conseguir selectivamente ambas condiciones antagonistas, es decir, una velocidad de flujo elevada y una alta retención.

10.

Finalmente, la invención cubre también a las membranas semipermeables o hiperfiltrantes, adaptadas para las aplicaciones establecidas o equivalentes, obtenidas mediante el método según la invención y que muestran condiciones de heterogeneidad inicial en su microestructura, en consecuencia de las cuales dicha membrana muestra ambas características antagonistas citadas, es decir, una elevada capacidad de retención y una elevada velocidad de flujo.

15.

20.

La invención consiste esencialmente en el desarrollo y en la realización en la práctica de un número de establecimientos experimentales y confirmación de hechos, que han sido llevado a cabo por la entidad solicitante, y de forma más precisa:

25.

(1) Que la velocidad de flujo, basada en una permeabilidad unitaria dada de la estructura de la membrana, es como norma inversamente proporcional al espesor de la membrana y, en adición, disminuye rápidamente cuando se ex-

30.

405734

- 8 -



ceden los valores de espesor dados.

(ii) Que la capacidad de retención, independientemente de la velocidad de flujo, es influenciada negligiblemente por el espesor de una membrana altamente retentiva.

5.

(iii) Que cuando se procesa una matriz de tipo membrana esencialmente impermeable al agua (que tiene una constitución química sustancialmente homogénea y adaptada por lo tanto para someterse a procesados químicos adecuados y uniformes en todas las porciones de la misma), cuya microestructura original es químicamente y/o físicamente heterogénea,

10.

cuando se someten a tratamientos dirigidos para convertir dicha matriz en una membrana semipermeable, dichos tratamientos pueden actuar selectivamente sobre las porciones originalmente diferentes de dicha matriz, conduciendo con ello a una diferenciación resultante en las velocidades de flujo y capacidades de retención, respectivamente, de las citadas porciones distintas de la membrana así obtenida.

15.

(iv) Que por último, mediante la fabricación de

20.

una matriz que tiene un espesor adecuado (siendo seleccionado dicho espesor en particular en función de la necesidad de satisfacer los requerimientos de resistencia física, consistencia y facilidad de producción), en donde la mayor parte de dicho espesor muestra originalmente una microestructura tal que conduce, después del procesado, a una capa

25.

que permite la elevada velocidad de flujo requerida, a la vez que en una capa preferiblemente superficial, que tiene un espesor muy pequeño, muestra reciprocamente una microestructura original tal que conduce a la formación de una capa que tiene una elevada capacidad retentiva, teniendo

30.

entonces la membrana ambas propiedades requeridas, es decir,



pueden conseguirse una elevada retención y una elevada velocidad de flujo.

- Por consiguiente, esta invención, considerada en su sentido más amplio, cubre un método caracterizado por la
5. preparación de una matriz que comprende por lo menos dos capas originalmente impermeables al agua, teniendo sin embargo por lo menos distintas microestructuras iniciales, y teniendo al menos una de dichas capas un espesor muy pequeño y que resulta posible de situar adyacentemente a una de las superficies
10. exteriores de la matriz, cuyas capas, después de haber sido procesadas, permiten la obtención de componentes, que forman conjuntamente la membrana semipermeable y que aseguran la elevada velocidad de flujo requerida, y respectivamente la elevada capacidad de retención también requerida,
15. siendo mostrada esta última propiedad por la capa (o capas) que tienen un espesor tan pequeño que la citada elevada velocidad de flujo, como se muestra por la totalidad de la membrana, no es o por lo menos no es apreciablemente perjudicada, y estando dicho método completado por procesamientos dirigidos para conferir al material o materiales, mediante los
20. cuales se fabrica dicha matriz originalmente heterogénea, la propiedad comprensiva requerida de semipermeabilidad.

- La heterogeneidad estructural de la matriz sustancialmente impermeable al agua, puede conseguirse, por ejemplo, superponiendo películas sintéticas impermeables al agua,
25. que tienen una naturaleza química suficientemente similar para asegurar la homogeneidad estructural de la membrana, pero químicamente, o mejor físicamente, diferente, mostrándose con ello que la capacidad potencial conduce, después
30. del procesado, a la diferenciación necesaria en sus propie-



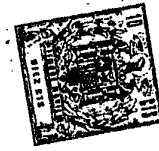
dades.

5. De acuerdo con una versión de la invención preferida y particularmente ventajosa, la matriz originalmente impermeable al agua se produce mediante la sinterización de capas superpuestas de compuestos sintéticos similares o igualmente sinterizables, siendo obtenida la heterogeneidad inicial, principalmente, actuando sobre los tamaños de los granos y posiblemente sobre la configuración de las partículas de los compuestos sinterizables utilizados.

10. Dicha técnica particular que toca de lleno los problemas con los cuales se enfrenta la invención, ha resultado ser por sí misma sorprendentemente ventajosa y prometedora. Como más tarde se manifestará, mediante la formación de películas finas y capas de películas igualmente finas con materiales de partida microgranulados, que tienen tamaños de granos incluso ligeramente diferentes, y sometiendo a las mismas a una secuencia adecuada de tratamientos de injertado, reticulación, sulfonación, cuaternización y similares, esencialmente de acuerdo con las propuestas de la misma entidad solicitante, como anteriormente se ha indicado, pueden obtenerse membranas diferenciadas que muestran unas propiedades agudamente diferentes.

25. Las características, posibilidades y ventajas anteriores y adicionales de la invención, se manifestarán en el transcurso de la siguiente descripción y de los comentarios relacionados con los ejemplos anexos. Sin embargo, para un mejor comprendimiento de las premisas de la invención, se harán algunas consideraciones relacionadas con los dibujos adjuntos. En dichos dibujos:

30. La figura 1 es un gráfico que muestra la naturale-



za general de relaciones entre la retención y la velocidad de flujo para las membranas semipermeables en general, y

La figura 2 es un gráfico que muestra similarmen-
te la conexión entre los dos parámetros citados y el espesor
de la membrana.

5.

Como ya se conoce, los parámetros esenciales y tí-
picos de una membrana semipermeable son, para los fines de
esta invención, la retención ("R"), expresada en términos de
un porcentaje de la cantidad total de soluto originalmente

10.

presente en el agua y retenida por la membrana, y la veloci-
da de flujo ("F"), que se expresa normalmente en litros por
día, a través de una superficie útil de un metro cuadrado
("l/m².día"). Evidentemente, pueden presentarse cambios en

15.

dichos parámetros en función de diferentes factores y condi-
ciones (grado de salinidad inicial, presión de la hiperfil-
tración y similares).

20.

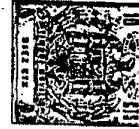
Las membranas semipermeables pueden producirse
con resultados más o menos satisfactorios y aceptables me-
diante las técnicas actualmente conocidas. Evidentemente,
por el término "membrana semipermeable" se quiere dar a en-
tender una membrana mediante la cual puede retenerse un por-
centaje de material de sales disueltas (es decir, un mínimo
de retención), a la vez que permite que a través de la mis-
ma pase o se percole una cantidad de material de líquido

25.

(una velocidad de flujo mínima). Suponiendo que se tiene la
velocidad de flujo F relacionada con la retención R en un
número de diferentes membranas, puede obtenerse una media,
una curva aproximadamente hiperbólica, tal como se muestra
en la figura 1. Puede observarse que cuanto más elevada sea

30.

la retención más pequeña será la velocidad de flujo, la



qual tiende a cero.

5. Cuatro membranas hipotéticas son identificadas por los puntos 1, 2, 3 y 4 sobre dicha curva. La primera de dichas membranas debería ser capaz de asegurar una velocidad de flujo grande, con una pobre retención sin embargo, mientras que la última membrana podría asegurar una retención muy buena, asociada sin embargo con una velocidad de flujo muy baja. Las propiedades intermedias son mostradas por las membranas segunda y tercera.

10. Dichas membranas hipotéticas pudieron ser fabricadas a su vez con un espesor diferente cada una. Las propiedades relacionadas de velocidad de flujo F y retención R deberían entonces variar como una función del espesor S , proporcionando así curvas tales como las que se muestran en la figura 2. La velocidad de flujo (ordenada izquierda) se reduce rápidamente a medida que incrementa el espesor y cuanto más rápido más retentiva es la membrana (curva 4), mientras que una velocidad de flujo satisfactoria, a través de una membrana satisfactoriamente espesa (curva F_1), solamente puede
15. obtenerse cuando se asocia con una baja capacidad de retención (curva R_1). El incremento de retención R con el espesor es muy pequeño y pudo ser despreciado también.

20. Las curvas de las figuras 1 y 2 son solamente ilustrativas y no pueden ser utilizadas para deducir a partir de las mismas indicaciones cuantitativas (todos los valores numéricos han sido intencionadamente omitidos de sus escalas). Sin embargo, un análisis de las mismas muestra claramente la imposibilidad de obtener una composición o compromiso razonable entre la velocidad de flujo F y la retención
25. R , para las membranas que tienen un espesor aceptable.
30.



- Ahora, y teniendo en cuenta los puntos de vista anteriores, la invención consiste en la preparación de una matriz que tiene una estructura sustancialmente heterogénea e impermeable al agua ($F = 0$), la cual se convierte entonces
5. mediante una secuencia adecuada de procesos, a una membrana que para la mayor parte de su espesor, es del tipo "1", es decir, de acuerdo con las curvas R_1 y F_1 puede asegurarse una buena velocidad de flujo F , incluso a través de espesores razonables S , proporcionando sin embargo una baja retención
10. R , mientras que en la restante porción de su espesor (muy pequeña), las nuevas membranas se comportan como una membrana del tipo cuarto, correspondiente a las curvas R_4 y F_4 y más precisamente a los puntos de dichas curvas que están muy próximos a la ordenada izquierda (debido al espesor muy
15. pequeño), en donde la retención muy buena R se asocia con una velocidad de flujo F similarmente muy buena, siendo aseguradas la integridad y resistencia, en la operación de dicha porción de membrana muy delgada pero altamente retentiva, por la unidad estructural de la membrana entera.
20. Las posibilidades concretas de una puesta en práctica positiva y ventajosa de la invención, se muestran en los siguientes ejemplos. Con el fin de simplificar y permitir una mejor comparación entre los elementos y datos más adelante expuestos, son ilustradas formas parciales y completas de la invención en dichos ejemplos, bajo condiciones
25. similares de procesado, operación y otros factores. En particular, y tal como describe la entidad solicitante en su Patente Italiana No. 849.115 y en la Patente Belga No. 746.629, la cantidad de tratamientos de injerto y posiblemente de otros
30. tratamientos, puede expresarse en términos del incremento de

405734

- 14 -



pesó resultante de los mismos. Por lo tanto, y en todos los efectos, se han llevado a cabo procesados similares, sin considerar, sin embargo, las cantidades de los mismos tratamientos como una restricción de la gama de esta invención, la cual puede llevarse a la práctica con todas aquellas variantes que puedan ser concebidas por las personas expertas en la técnica, o que puedan ser sugeridas por la mejor práctica experimental.

5.

10.

15.

Los siguientes ejemplos, que han sido dispuestos en grupos de acuerdo con los materiales sintéticos utilizados, se relacionan con membranas originalmente heterogéneas cuya estructura unitaria está formada por dos capas, teniendo cada una de ellas las propiedades anteriormente establecidas. Dichos grupos de ejemplos, que se exhiben en forma tabular, son precedidos por una breve explicación de la preparación y procesado, así como por ensayos en los cuales los componentes de la nueva membrana se describen y analizan por separado.

EJEMPLOS I, II y III

20.

25.

30.

Estos ejemplos se relacionan con la formación y operación de membranas hiperfiltrantes de politetrafluoroetileno, obtenidas mediante la sinterización de gránulos (bolas, glóbulos alargados y varillas) que tienen diferentes tamaños de granos, como más adelante se indicará. La película, que tiene un espesor original como anteriormente se ha indicado también, ha sido obtenida por deposición y sinterización de los gránulos, sobre la cual se ha injertado, por medio de radiaciones ionizantes, estireno que contiene 3 % en peso de divinilbenceno. Dicho procesado ha sido realizado de forma tal que se obtiene un rendimiento de injer-



to del 40 % (basado en el peso de la película inicial).

Después de lavarse con benceno hirviendo, la película injertada se sulfona sometiéndola a la acción de una solución saturada de sulfonclorhidrina en tetracloruro de carbono, y a continuación se hidroliza mediante una solución alcalina diluida, obteniéndose con ello un incremento adicional del 26 % en el peso.

5.

Las membranas así obtenidas fueron ensalladas, todas ellas bajo condiciones similares como más adelante se indicará, en una célula desalificadora de ósmosis inversa, bajo una presión de 60 atmósferas, con agua que contiene 10.000 ppm (1 % en peso) de cloruro sódico. Los comportamientos, como se tabulan a continuación, han sido obtenidos con matrices heterogéneas:

15.

Ensayo No.	Tipo	Ensayos 1 a 6		Comportamientos		
		Gránulos tamaño μ	Espesor de membrana (μ)	Velocidad de flujo ($l/m^2/día$)	Retención (%)	
1	Bolas	0,1	9	48	96	
2	Bolas	0,2	9	80	92	
3	Bolas	0,4	9	260	83	
20.	4	Glóbulos alargados	0,1 x 0,18	12	45	95
	5	Glóbulos alargados	0,25 x 0,48	12	190	72
	6	Varillas	0,1 x 10	10	630	32

Comparando los ensayos de los grupos 1 a 3 y 4 a 5 (formas de los granos y espesores de la membrana, similares), puede observarse una fuerte diferencia en los comportamientos. Dicha diferencia puede ser atribuida a una mera diversidad en los tamaños de los granos del material de partida. Por lo tanto, se confirma la relación que se muestra en la primera aproximación mediante la curva de la figura 1, puesto que para un incremento fuerte en la velocidad de flujo,

30.



se observa una fuerte disminución en la retención R.

Trabajando bajo condiciones exactamente similares de preparación y procesado, se han preparado matrices impermeables al agua que eran originalmente heterogéneas, debido a la preparación de una capa muy delgada, adyacentes a uno de los lados de la misma y consistente en gránulos que conducen a la formación de una membrana que posee una elevada capacidad de retención, mientras que la restante porción de la membrana estaba formada por gránulos que conducen a la formación de una película que permite una elevada velocidad de flujo. Bajo condiciones de ensayo similares, se obtuvieron los siguientes comportamientos

	<u>Condiciones y tamaños de la membrana</u>		
	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>
15. Espesor total (micras)	9	12	10
Película fina retentiva: espesor (micras)	0,6	1	1,2
Forma de acuerdo con el ensayo	No. 1	No. 4	No. 5
Porción restante: espesor (micras)	8,4	11	8,8
Forma de acuerdo con el ensayo	No. 3	No. 5	No. 6
20. <u>Comportamientos</u>			
Velocidad de flujo ($l/m^2/día$)	185	142	420
Retención	95 %	93 %	94 %

Los ejemplos I y III son particularmente interesantes: la membrana heterogénea de acuerdo con el ejemplo I, muestra un espesor similar al de las membranas homogéneas de los ensayos No. 1 y No. 3, y se obtuvo a partir de una matriz originalmente heterogénea, teniendo un componente muy delgado (0,6 micras), correspondiente individualmente al ensayo No. 1. Su asociación con una parte (la parte de espesor mayor de la membrana) satisfaciendo individualmente

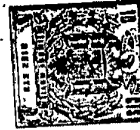


- las necesidades del ensayo No. 3, ha permitido obtener sorprendentemente, junto con una disminución negligible en la retención (véase la curva R_4 de la figura 2) la preservación de una velocidad de flujo muy buena, solo ligeramente reducida por la capa principalmente retentiva, debido al espesor muy pequeño de la misma.
- 5.

- Por otro lado, parece razonable suponer que también la porción que tiene un tamaño de grano originalmente superior y mediante lo cual se asegura la elevada velocidad de flujo, puede tener una parte en la retención (véase la curva R_1). Realmente, de acuerdo con el ejemplo III, la capa retentiva muy fina, estructuralmente y químicamente similar a la del ejemplo I, conduce a una retención ligeramente inferior, aunque tiene un doble espesor (1,2 micras en lugar de 0,6 micras), debido a la capacidad de retención inferior de la porción restante de membrana (véase los ensayos No. 3 y 6) mediante la cual, sin embargo, se asegura una velocidad de flujo mucho más elevada.
- 10.
- 15.

EJEMPLO IV

- Este ejemplo se ilustra para probar la aplicabilidad de las nociones y principios de la invención a otros materiales, así como a otros métodos de procesado. Se produjeron matrices de películas homogéneas (con fines comparativos) y matrices de películas heterogéneas (según la invención, teniendo un espesor de 10 micras, mediante deposición y sinterización de gránulos de PVC dotados de un elevado grado de cristabilidad. Dichas películas se injertan entonces, en presencia de radiaciones ionizantes, con 4-vinilpiridina pura, hasta obtener un rendimiento de injerto del 95 %. Después de lavar con alcohol metílico, las películas
- 20.
- 25.
- 30.



injertadas, obtenidas como anteriormente se ha indicado, se cuaternizan por inmersión en una solución de bromuro de metilo en metanol, conteniendo 0,25 % de di-(α -bromotolil)sulfona como agente reticulante. Las membranas homogéneas, obtenidas así, se ensayan en la forma indicada más abajo, en condiciones similares a las previamente especificadas:

5.

Ensayo No.	Tamaño de los granos (micras)	Velocidad de flujo (l/m ² /día)	Comportamientos	Retención %
7	0,1 - 0,15	38		97
10.	8	0,4 - 0,6	320	80

Es noticiable la analogía comparativa entre los ensayos No. 1 y 3 y los No. 7 y 8, así como la dependencia del comportamiento del tamaño de grano del material de partida.

15.

Mediante los mismos materiales de partida e idéntico método, se produce una membrana heterogénea de la siguiente forma:

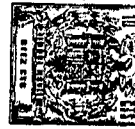
EJEMPLO 4

	Espesor total (micras)	10
20.	Capa fina retentiva	
	Espesor (micras)	1,5
	Producida de acuerdo con el ensayo	No. 7
	Porción restante	
	Espesor (micras)	8,5
	Producida de acuerdo con el ensayo	No. 8
25.	Comportamientos	
	Velocidad de flujo (l/m ² /día)	225
	Retención (%)	95

Con fines comparativos, los ensayos y ejemplos tabulados anteriormente, se realizaron bajo condiciones sustancialmente similares. En particular, se eligió un espesor de 10 micras para ambas membranas homogénea y heterogénea.

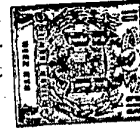
30.

Dicho valor es conveniente, pero no crítico. De hecho, las



membranas consideradas pueden tener un espesor del orden de 5 a 25 micras, e incluso diferente, de acuerdo con la aplicación, necesidades de operación, presión de hiperfiltración, particulares, y similares.

5. La relación de espesor de la porción principalmente retentiva (una sola capa o capas múltiples) al espesor total de la membrana, puede a su vez variar. Las relaciones que oscilan entre 0,6/9 (6,7 %, véase ejemplo 1) hasta 1,5/10 (15 %, véase ejemplo 4) han sido registradas como ejemplo.
10. Como norma, se considera que el espesor de la porción principalmente retentiva deberá ser del 2 hasta 20 % del espesor total, si bien no se excluyen las relaciones diferentes, con la condición de que ambas porciones contribuyan a la retención y a la velocidad de flujo.
15. Como puede apreciarse fácilmente, los procesos mediante los cuales una matriz impermeable al agua o solo ligeramente permeable al agua, en la membrana semipermeable requerida de la membrana de hiperfiltración (por ósmosis inversa), puede ejercer una diferente influencia sobre el comportamiento. Así, tales procesamientos, muchos de los cuales han sido descritos por la entidad solicitante en sus patentes anteriores y que están descritos en la literatura, pueden seleccionarse adecuadamente, sobre todo experimentalmente, influenciando a su vez la selección de los valores más ventajosos de tamaños y relaciones dimensionales de la membrana. Otro factor importante, mediante el cual se ejerce una influencia sobre la selección ulterior, es la geometría de la membrana de película (que puede ser plana, o curvada en una forma abierta o cerrada); Hay que tener en cuenta también las condiciones de instalación y

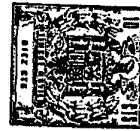


soporte de la membrana, así como la resistencia mecánica y elasticidad de los medios soporte utilizados.

N O T A

=====

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica; debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Italia con el nº 27.424-A/71 de 11 de agosto de 1971, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
15. PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE MEMBRANAS SEMIPERMEABLES; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.- Procedimiento para la producción de membranas semipermeables, mediante las cuales se asegura una retención sustancial de soluto, y en particular de sales disueltas en
20. aguas saladas o de mar, junto con una velocidad de flujo sustancial de un líquido grandemente desmineralizado y desalado, trabajando bajo hiperfiltración (o condiciones de ósmosis inversa); caracterizado porque se produce una matriz sintética impermeable al agua o casi impermeable, teniendo
25. dicha matriz una estructura originalmente heterogénea, que consiste en dos capas químicamente semejantes pero microestructuralmente diferentes, que muestran una capacidad potencial para convertirse conjuntamente por sí mismas, mediante un proceso adecuado, en una membrana hiperfiltrante,
30. mostrando una de dichas capas una capacidad de retención

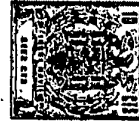


relativamente baja, estando adaptada, sin embargo, para permitir una velocidad de flujo proporcionalmente superior, mientras que la otra capa muestra una capacidad de retención mucho más elevada, pero es muy fina, con lo cual no se reduce significativamente la velocidad de flujo a través de la membrana heterogénea así obtenida bajo las citadas condiciones de hiperfiltración.

- 5.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la matriz obtenida consiste en una película que se produce, cualquiera que sea su forma geométrica, mediante sinterización de un material sintético originalmente granulado, siendo obtenida dicha heterogeneidad microestructural original recurriendo a diferentes tamaños de grano para producir selectivamente las distintas capas mediante las cuales se produce la citada película.
- 10.
- 15.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se utiliza un material sintético que tiene un tamaño de grano más grande y respectivamente más pequeño, para formar selectivamente las capas.
- 20.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la formación de la capa que se ha de convertir mediante dicho procesado en la porción altamente retentiva de la membrana heterogénea, se utilizan gránulos cuyo tamaño máximo no es superior a 0,2 micras aproximadamente.
- 25.
- 30.
- 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque para la formación de la capa que se ha de convertir, mediante dicho procesado, en la porción que permite una elevada velocidad de flujo, se utilizan gránulos que tienen una dimensión no inferior a 0,4 micras

405734

- 22 -

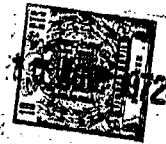


aproximadamente.

- 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha capa consiste en gránulos esféricos que tienen un diámetro de 0,1 micras aproximadamente.
5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el espesor de la capa de matriz, la cual ha de convertirse mediante dicho tratamiento en la porción altamente retentiva de la membrana, oscila entre 2 y 25 % del espesor total de dicha matriz.
10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el espesor de dicha porción oscila preferiblemente entre 6,7 y 15 % aproximadamente de dicho espesor total.
15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha matriz heterogénea se forma originalmente con un espesor del orden de 5 a 25 micras.
20. 10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el espesor de dicha matriz es del orden de 10 micras.
25. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha matriz se obtiene a partir de politetrafluoretileno o de otro compuesto sintético similar.
30. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque dicha matriz es de PVC o de otro compuesto sintético similar.
- 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho procesado comprende una serie de procesados simples que incluyen por
- lc*

405734

- 23 -



lo menos un primer tratamiento de injerto, que se traduce en un incremento en el peso de la matriz, y un segundo tratamiento que conduce a una reticulación parcial.

5. 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho primer procesado se facilita mediante la aplicación de radiaciones ionizantes.

10. 15.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque dicho primer tratamiento comprende un injerto de material sintético de matriz con estireno o divinilbenceno.

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque dicho segundo tratamiento consiste en un tratamiento de sulfonación.

15. 17.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque dicho segundo tratamiento consiste en un tratamiento de cuaternización.

18.- Procedimiento para la producción de membranas semipermeables, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

20. Esta Memoria consta de 23 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10 AGO. 1972

Madrid,

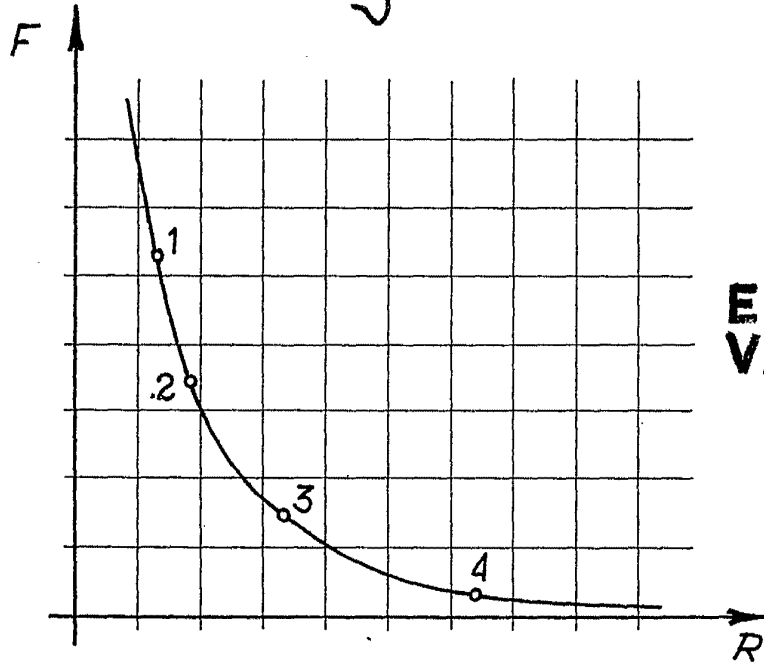
CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE.

J. GOMEZ ACEBO Y MORET
P. P. Firmador L. Goeta Ferrandak

405734

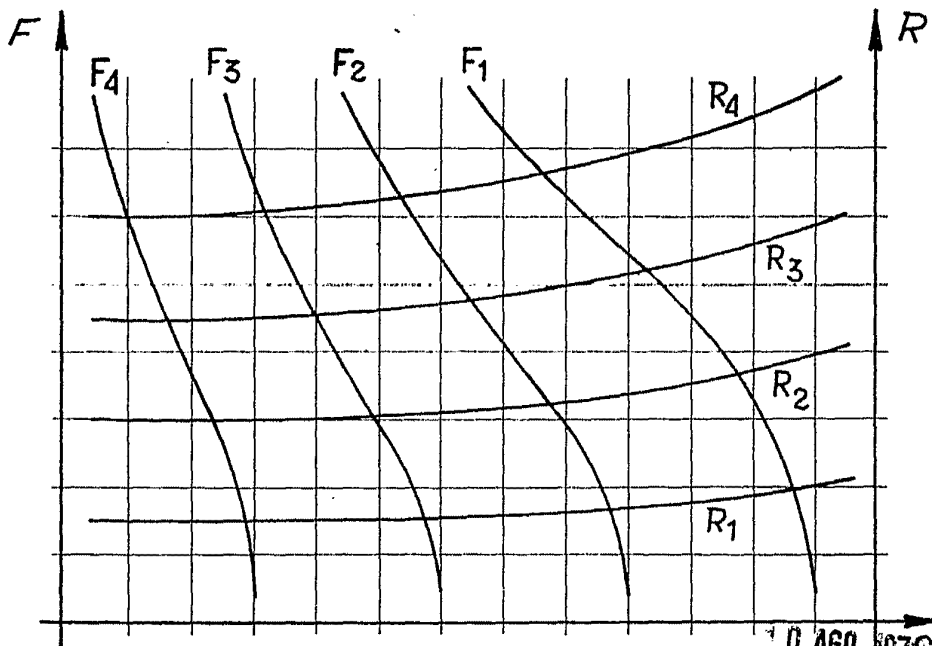


Fig. 1



ESCALA
VARIABLE

Fig. 2



10 AGO. 1975

Musica

J. GOMEZ ACEBO Y MOBET
p. p. Firmado: L. Goia Fernández