

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 816 948**

51 Int. Cl.:

B01D 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/US2013/031993**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14058469**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13844649 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.06.2020 EP 2906330**

54 Título: **Membranas de intercambio iónico revestidas**

30 Prioridad:

11.10.2012 US 201261712440 P

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

06.04.2021

73 Titular/es:

**EVOQUA WATER TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
210 Sixth Avenue, Suite 3300
Pittsburgh, PA 15222, US**

72 Inventor/es:

LIN, JUCHUI, RAY

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 816 948 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Membranas de intercambio iónico revestidas

Campo de la tecnología

5 Los aspectos se refieren a membranas de intercambio iónico que tienen propiedades mejoradas y a procesos para preparar membranas de intercambio iónico que tienen dichas propiedades.

Compendio

10 De acuerdo con uno o más aspectos, una membrana de intercambio iónico puede comprender un sustrato microporoso polimérico, una capa polimérica de transferencia de iones reticulada sobre el sustrato y un revestimiento hidrófobo sobre el polímero de transferencia de iones reticulado, comprendiendo el revestimiento hidrófobo al menos uno de un copolímero de base débil y un compuesto de organosilicato.

De acuerdo con uno o más aspectos, un método para reducir la pérdida de agua en un dispositivo de separación electroquímica que comprende al menos una membrana de intercambio iónico puede implicar revestir la al menos una membrana de intercambio iónico con un copolímero de base débil o un compuesto de organosilicato, e integrar la al menos una membrana de intercambio iónico revestida en el dispositivo de separación electroquímica.

15 De acuerdo con uno o más aspectos, un sistema de tratamiento de agua puede comprender un dispositivo de separación electroquímica que incluye al menos una membrana de intercambio iónico revestida con un copolímero de base débil hidrófobo o un compuesto de organosilicato hidrófobo.

20 Aún otros aspectos, formas de realización y ventajas de estos aspectos y formas de realización ejemplo se analizan en detalle a continuación. Las formas de realización descritas en el presente documento pueden combinarse con otras formas de realización de cualquier manera consistente con al menos uno de los principios descritos en el presente documento, y las referencias a "una forma de realización", "algunas formas de realización", "una forma de realización alternativa", "diversas formas de realización", "una forma de realización" o similares no son necesariamente mutuamente excluyentes y pretenden indicar que una peculiaridad, estructura o característica particular descrita puede incluirse en al menos una forma de realización. Las apariciones de dichos términos en el presente documento no se refieren necesariamente a la misma forma de realización.

25

Breve descripción de los dibujos

30 Varios aspectos de al menos una forma de realización se discuten a continuación con referencia a las figuras adjuntas, que no pretenden estar representadas a escala. Las figuras se incluyen para proporcionar una ilustración y una comprensión adicional de los diversos aspectos y formas de realización, y se incorporan y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, pero no pretenden ser una definición de los límites de la invención. Cuando las características técnicas de las figuras, la descripción detallada o cualquier reivindicación están seguidas de signos de referencia, los signos de referencia se han incluido con el único propósito de aumentar la inteligibilidad de las figuras y la descripción. En las figuras, cada componente idéntico o casi idéntico que se ilustra en varias figuras está representado por un número similar. Para fines de claridad, no todos los componentes pueden estar identificados en cada figura. En las figuras:

35

FIG. 1 presenta una unidad de prueba electroquímica utilizada;

FIG. 2 presenta los electrodos de la unidad de prueba electroquímica de la FIG. 1; y

FIG. 3 presenta los datos descritos en el Ejemplo 3 adjunto.

Descripción detallada

40 Los dispositivos para purificar fluidos que usan campos eléctricos se usan comúnmente para tratar agua y otros líquidos que contienen especies iónicas disueltas. Dos tipos de dispositivos que tratan agua de esta manera son dispositivos de electrodesionización y electrodiálisis. Dentro de estos dispositivos hay compartimentos de concentración y de dilución separados por membranas de intercambio iónico. Un dispositivo de electrodiálisis incluye típicamente membranas de intercambio catiónico y aniónico semipermeables electroactivas alternas. Los espacios entre las membranas están configurados para crear compartimentos de flujo de líquido con entradas y salidas. Un campo eléctrico aplicado impuesto a través de electrodos hace que los iones disueltos, atraídos a sus respectivos contraelectrodos, migren a través de las membranas de intercambio aniónico y catiónico. Esto generalmente da como resultado que el líquido del compartimento de dilución se agote de iones, y el líquido en el compartimento de concentración se enriquezca con los iones transferidos.

50 La electrodesionización (EDI) es un proceso que elimina, o al menos reduce, una o más especies ionizadas o ionizables del agua usando medios eléctricamente activos y un potencial eléctrico para influir en el transporte de iones. Los medios eléctricamente activos típicamente sirven para recoger y descargar alternativamente especies iónicas y/o ionizables y, en algunos casos, facilitar el transporte de iones, que puede ser continuamente, por mecanismos de

sustitución iónica o electrónica. Los dispositivos de EDI pueden comprender medios electroquímicamente activos de carga permanente o temporal, y pueden operar por lotes, de manera intermitente, continua y/o incluso en modos de polaridad inversa. Los dispositivos de EDI pueden operar para promover una o más reacciones electroquímicas específicamente diseñadas para lograr o mejorar el rendimiento. Además, tales dispositivos electroquímicos pueden comprender membranas eléctricamente activas, tales como membranas de intercambio iónico semipermeables o selectivamente permeables o membranas bipolares.

Los dispositivos de electrodesionización continua (CEDI) son dispositivos de EDI conocidos por los expertos en la técnica que operan de una manera en la que la purificación del agua puede desarrollarse de forma continua, mientras que el material de intercambio iónico se recarga continuamente. Las técnicas de CEDI pueden incluir procesos como la desionización continua, electrodiálisis de celdas llenas o electrodiarésis. Bajo condiciones controladas de voltaje y salinidad, en los sistemas de CEDI, las moléculas de agua se pueden dividir para generar iones o especies de hidrógeno e hidronio e iones o especies hidróxido o hidroxilo que pueden regenerar los medios de intercambio iónico en el dispositivo y así facilitar la liberación de las especies atrapadas de los mismos. De esta manera, una corriente de agua a tratar puede purificarse continuamente sin requerir la recarga química de la resina de intercambio iónico.

Los dispositivos de electrodiálisis (ED) funcionan según un principio similar al CEDI, salvo que generalmente los dispositivos de ED no contienen medios electroactivos entre las membranas. Debido a la falta de medios electroactivos, el funcionamiento de la ED puede verse obstaculizado en aguas de alimentación de baja salinidad debido a la elevada resistencia eléctrica. Además, debido a que la operación de ED en aguas de alimentación de alta salinidad puede dar como resultado un consumo elevado de corriente eléctrica, los aparatos de ED hasta ahora se han utilizado de manera más efectiva en aguas fuente de salinidad intermedia. En sistemas basados en ED, debido a que no hay medios electroactivos, la separación del agua es ineficiente y, en general, se evita la operación en dicho régimen.

En dispositivos de CEDI y ED, una pluralidad de celdas o compartimentos adyacentes están típicamente separados por membranas selectivamente permeables que permiten el paso de especies cargadas positiva o negativamente, pero típicamente no ambas. Los compartimentos de dilución o agotamiento están típicamente intercalados con compartimentos concentradores o de concentración en tales dispositivos. En algunas formas de realización, una pareja de celdas puede referirse a una pareja de compartimentos adyacentes de concentración y dilución. A medida que el agua fluye a través de los compartimentos de agotamiento, las especies iónicas y otras especies cargadas generalmente son arrastradas a compartimentos de concentración bajo la influencia de un campo eléctrico, tal como un campo de CC. Las especies cargadas positivamente son atraídas hacia un cátodo, típicamente ubicado en un extremo de una pila de múltiples compartimentos de agotamiento y concentración, y las especies cargadas negativamente también son atraídas hacia un ánodo de tales dispositivos, típicamente ubicados en el extremo opuesto de la pila de compartimentos. Los electrodos están típicamente alojados en compartimentos de electrolitos que generalmente están parcialmente aislados de la comunicación de fluido con los compartimentos de agotamiento y/o concentración. Una vez en un compartimento de concentración, las especies cargadas son típicamente atrapadas por una barrera de membrana selectivamente permeable que define al menos parcialmente el compartimento de concentración. Por ejemplo, una membrana selectiva a cationes impide que los aniones migren más hacia el cátodo, fuera del compartimento de concentración. Una vez capturados en el compartimento de concentración, las especies cargadas atrapadas pueden eliminarse en una corriente de concentrado.

En dispositivos de CEDI y ED, el campo de CC se aplica típicamente a las celdas desde una fuente de voltaje y corriente eléctrica aplicada a los electrodos (ánodo o electrodo positivo, y cátodo o electrodo negativo). La fuente de voltaje y corriente (colectivamente "fuente de alimentación") puede ser alimentada por una diversidad de medios, tal como una fuente de alimentación de CA o, por ejemplo, una fuente de energía derivada de la energía solar, eólica o de las olas. En las interfases electrodo/líquido, se producen reacciones electroquímicas de semicelda que inician y/o facilitan la transferencia de iones a través de las membranas y los compartimentos. Las reacciones electroquímicas específicas que se producen en el electrodo/interfases pueden controlarse en cierta medida mediante la concentración de sales en los compartimentos especializados que albergan los conjuntos de electrodos. Por ejemplo, una alimentación a los compartimentos de electrolitos del ánodo que tenga alto contenido de cloruro de sodio tenderá a generar gas cloro e iones hidrógeno, mientras que dicha alimentación al compartimento de electrolitos del cátodo tenderá a generar gases hidrógeno e iones hidróxido. En general, el ion hidrógeno generado en el compartimento del ánodo se asociará con un anión libre, como el ion cloruro, para preservar la neutralidad de la carga y crear una solución de ácido clorhídrico, y de manera análoga, el ion hidróxido generado en el compartimento de cátodo se asociará con un catión libre, como el sodio, para preservar la neutralidad de la carga y crear una solución de hidróxido de sodio. Los productos de reacción de los compartimentos de electrodos, como el gas cloro y el hidróxido de sodio generados, se pueden utilizar en el proceso según sea necesario con fines de desinfección, con fines de limpieza de membranas y desincrustación de la membrana, y con fines de ajuste de pH.

Los diseños de placa y bastidor y arrollamiento en espiral se han utilizado para varios tipos de dispositivos de desionización electroquímica, incluidos, entre otros, dispositivos de electrodiálisis (ED) y de electrodesionización (EDI). Los dispositivos de ED disponibles comercialmente son típicamente de diseño de placa y bastidor, mientras que los dispositivos de EDI están disponibles en configuraciones de placa y bastidor y en espiral.

Una o más formas de realización se refieren a la composición de membranas de intercambio iónico que pueden usarse

en dispositivos que purifican fluidos eléctricamente, así como a métodos de fabricación y uso de los mismos.

Los sistemas de separación electroquímica se utilizan para crear agua ultrapura para las industrias farmacéutica y de semiconductores, se utilizan como fuentes de generación de energía en la electrodiálisis inversa, como separadores en celdas de combustible, se utilizan en la recuperación de iones metálicos en las industrias de galvanoplastia y el acabado de metales, se encuentran en otras diversas aplicaciones, incluida la industria de alimentos y bebidas. Sin embargo, entre las aplicaciones más importantes de las membranas de intercambio iónico está la desalinización del agua de mar por métodos electroquímicos.

El agua de mar se desaliniza tradicionalmente mediante métodos impulsados por presión, y se lleva a cabo más comúnmente por ósmosis inversa. Sin embargo, la ósmosis inversa de agua de mar requiere un extenso tratamiento previo de la alimentación y es un proceso que requiere mucha energía. La desalinización electroquímica tiene ventajas sobre la ósmosis inversa porque se requiere menos pretratamiento. Aunque los métodos electroquímicos a menudo se usan para tratar aguas salobres y residuales, los métodos electroquímicos se consideran todavía demasiado caros para la desalinización del agua de mar.

El agua de mar tiene un contenido total de sólidos disueltos de aproximadamente 35000 partes por millón (ppm). La mayoría de los sólidos disueltos en el agua de mar es cloruro de sodio y, por lo tanto, el tratamiento del agua de mar implica principalmente la eliminación de iones monovalentes. Sin embargo, las membranas de ósmosis inversa, generalmente, eliminan de forma preferente iones divalentes y, por lo tanto, son menos eficientes en el tratamiento del agua de mar que las membranas que eliminan selectivamente iones monovalentes. La desalinización electroquímica puede tener ventajas sobre la desalinización por ósmosis inversa porque pueden usarse membranas selectivas monovalentes para tratar el agua de mar.

Las membranas de intercambio iónico pueden fabricarse para ser selectivas a iones. Por ejemplo, se puede fabricar una membrana a partir de un precursor específico de manera que la membrana resultante separe preferentemente un cierto ion del agua de tratamiento. Ciertas industrias requieren agua con una concentración de un ion específico particularmente baja. Por ejemplo, las inundaciones de agua utilizadas en la industria de las refinerías de petróleo deben tener valores muy bajos de sulfato, y las industrias de semiconductores y farmacéuticas requieren agua ultra pura con concentraciones muy bajas de boro y sílice. La fabricación de membranas selectivas a iones es, por lo tanto, altamente deseable debido a su capacidad para separar eficientemente las especies de interés contenidas en un agua de tratamiento para su uso en una aplicación específica.

El diseño de un sistema de separación electroquímica económico y exitoso, que incluya un sistema electroquímico para desalinizar agua de mar, se ve afectado por una serie de parámetros, incluida la selectividad iónica de las membranas, pero lo más importante, la caída de voltaje a través de un par de membranas de intercambio iónico y la energía eléctrica consumida en el proceso de desalación. Las propiedades de las membranas de intercambio iónico utilizadas en tales sistemas afectan la eficiencia del sistema. El desarrollo de membranas de intercambio iónico requiere una optimización de las propiedades para superar los efectos contrapuestos. Las membranas de intercambio iónico para la desalinización del agua de mar generalmente deben cumplir cuatro características principales para considerarse que tienen éxito. Las membranas deben tener baja resistencia eléctrica, alta permeoselectividad, alta estabilidad química y buena resistencia mecánica. De estos parámetros, la baja resistencia eléctrica y la alta permeoselectividad son de suma importancia porque afectan directamente el consumo de energía de un proceso de separación electroquímica.

La resistividad eléctrica de una membrana de intercambio iónico es una expresión de la resistencia de la membrana al flujo de corriente eléctrica. Cuando la resistividad es alta, se debe aplicar más corriente y, por lo tanto, más energía a la celda electroquímica para facilitar la transferencia de iones a través de la membrana para llevar a cabo la separación electroquímica. Por lo tanto, generalmente, cuanto menor es la resistividad de la membrana de intercambio iónico, más eficiente es la membrana y el sistema que tiene dicha membrana, puede llevar a cabo separaciones electroquímicas. La resistividad de la membrana generalmente se expresa en unidades de resistencia por área, por ejemplo, ohmios-centímetros cuadrados, $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

La permeoselectividad mide el grado en que una membrana es permeable a los iones contrarios e impermeable a los coiones. Cuando se aplica una corriente eléctrica a una celda electroquímica que tiene una membrana de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico, refiriéndose específicamente a la membrana de intercambio catiónico con fines explicativos, los contraiones (cationes) en solución cruzarán la membrana catiónica y, en teoría, los coiones (aniones) serán rechazados por la membrana. Sin embargo, en la práctica, algunos aniones atravesarán la membrana de intercambio catiónico. El paso de estos coiones a través de la membrana reduce la eficiencia general del proceso. Así, las membranas que tienen una alta permeoselectividad, es decir, son altamente permeables a los iones contrarios y altamente impermeables a los coiones, son más eficientes que las membranas que tienen una permeoselectividad más baja.

La desalinización del agua de mar generalmente hace que las membranas se ensucien. Las membranas de intercambio iónico utilizadas en la desalinización de agua de mar deben ser capaces de soportar la limpieza por productos químicos oxidantes y, por lo tanto, también deben ser capaces de soportar pH en un intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 14, por ejemplo, un pH en el intervalo de aproximadamente 2 a

aproximadamente 12. Las membranas también deben ser capaces de soportar el estrés de ser manipuladas mientras se fabrican en módulos u otros dispositivos de procesamiento. La membrana también debe tener una buena estabilidad dimensional en funcionamiento. La alimentación de agua de mar puede variar en temperatura y concentración y la membrana no debe hincharse o encogerse excesivamente cuando cambian las propiedades del fluido que entra en contacto con la membrana.

Para ser competitivo con la desalinización por ósmosis inversa de agua de mar, un aparato electroquímico, como un ED o EDR, debe tener membranas con una resistencia de menos de aproximadamente 1 ohm-cm² preferiblemente menos de 0,8 ohm-cm², y lo más preferiblemente, menos de aproximadamente 0,5 ohm-cm². Además, la permeoselectividad iónica debe ser mayor que aproximadamente 90%, más preferiblemente mayor que aproximadamente 95%, y lo más preferiblemente, mayor que aproximadamente 98%.

La membrana también debe tener una larga vida útil, ser físicamente resistente y químicamente duradera, y debe ser capaz de fabricarse a bajo costo. Aunque las membranas más delgadas tendrán menor resistencia y permitirán más área de membrana por unidad de volumen de un dispositivo, las membranas más delgadas son más susceptibles a los cambios dimensionales por los efectos ambientales, como cambios en la temperatura y la concentración de la solución que entra en contacto con la membrana. Además, el desarrollo y la producción de membranas más delgadas sin defectos es más difícil que cuando se permite un grosor relativamente mayor porque la producción de membranas más delgadas reduce el margen de error disponible durante la producción de membranas.

Las membranas de intercambio iónico comprenden materiales poliméricos que facilitan el transporte de iones positivos o negativos a través de la membrana. Las propiedades de la membrana de intercambio iónico, incluidas la resistividad y la permeoselectividad, están controladas, en parte, por la cantidad, el tipo y la distribución de grupos iónicos fijos en la membrana. Por ejemplo, las membranas de intercambio de aniones de base fuerte generalmente comprenden sales de amonio cuaternario, mientras que las membranas de intercambio de aniones de base débil generalmente comprenden aminas terciarias. Los iones de amonio tienen cargas positivas fijas que permiten que las especies aniónicas penetren a través de la membrana.

Las membranas de intercambio iónico disponibles comercialmente son generalmente membranas heterogéneas. Las membranas heterogéneas comprenden una capa polimérica revestida en la parte superior de una película y se fabrican por un proceso de múltiples etapas que conlleva el calandrado de polímeros neutros, un aglutinante y un plastificante sobre un monofilamento de refuerzo, como una tela tejida, a alta temperatura y presión. La película de monofilamento calandrado se funcionaliza luego en un proceso por lotes. El polímero revestido sobre la película sufre una reacción que crea cargas fijas en la membrana resultante. Para la fabricación de membranas de intercambio catiónico, las películas revestidas se someten a un proceso por lotes para sulfonar el revestimiento de polímero. Para la fabricación de miembros de intercambio aniónico, la película revestida se somete a un proceso que clorometila el revestimiento de polímero.

La etapa de funcionalización requiere mucho tiempo y puede tardar más de un día, más de dos días o más de tres días en completarse. Después de completada la funcionalización, las membranas se lavan concienzudamente y se aclara el exceso de sulfonación, en el caso de intercambio catiónico, y de clorometilación en el caso de agentes de intercambio aniónico. Los disolventes utilizados para lavar las membranas son costosos y pueden ser cancerígenos o peligrosos y, por lo tanto, el proceso de aclarado requiere una buena ventilación y un proceso de recuperación de disolventes.

Otras clases de membranas de intercambio iónico disponibles comercialmente implican disponer una solución de polímero termoplástico funcionalizado de intercambio iónico sobre una superficie de liberación con, o sin, sustratos de soporte reforzados. La funcionalización de los termoplásticos de intercambio iónico, tal como polisulfona, poli(éter-éter cetona), el poli(óxido de fenileno) y polímeros fluorados requiere múltiples etapas, es tediosa y puede dar como resultado bajos rendimientos. Las membranas preparadas con esta técnica generalmente tienen baja permeoselectividad y son caras. Además, debido a que el polímero no está reticulado, las membranas experimentan un mayor grado de cambio dimensional cuando se exponen a gradientes de alta salinidad durante los procesos de separación.

Por lo tanto, las membranas disponibles comercialmente son caras, y la instalación de membranas disponibles comercialmente puede ser prohibitiva e ineficiente para instalaciones de desalinización comercial a gran escala.

Las membranas fabricadas por estos procesos de múltiples etapas a menudo tienen un grosor de aproximadamente 150 µm a aproximadamente 200 µm, dependiendo del tipo de membrana fabricada. Pueden fabricarse membranas más gruesas utilizando perlas de resina de intercambio iónico en polvo en un proceso de mezcla en caliente con un aglutinante de polietileno. El compuesto polimérico mezclado se extruye sobre una película. Las membranas fabricadas revistiendo una película por extrusión tienen un grosor típico de aproximadamente 300 µm a aproximadamente 500 µm. Estas membranas también son caras y su grosor no es deseable para la instalación de procesos de desalinización a gran escala.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, se describe una membrana de intercambio iónico homogénea y un proceso de fabricación de una membrana de intercambio iónico homogénea. El proceso de fabricación de la presente

invención puede ser un proceso de una única etapa. El proceso puede permitir la producción de membranas de intercambio iónico en grandes cantidades, en períodos de tiempo más cortos y a menor costo.

De acuerdo con las formas de realización, se pueden usar monómeros reactivos para llenar los poros de un sustrato microporoso polimérico. El proceso de llenado de poros puede ser un proceso de una única etapa y puede producir membranas que tienen propiedades eléctricas mejoradas al comparar con membranas disponibles comercialmente. Las membranas de la presente invención pueden tener una resistividad del área más baja y una permeoselectividad más alta que las membranas disponibles comercialmente. Las membranas heterogéneas generalmente sufren variaciones e inconsistencias en las propiedades electroquímicas. El proceso y las membranas de la presente descripción pueden tener una microestructura más uniforme y, por lo tanto, pueden proporcionar un mayor grado de consistencia en las propiedades electroquímicas de membranas de fabricación similar. Las membranas de la presente descripción pueden tener una permeoselectividad de más de aproximadamente 95% y una resistividad del área de menos de aproximadamente $1,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Las membranas disponibles comercialmente no son generalmente soldables y, por lo general, deben mantenerse húmedas en todo momento, lo que dificulta la instalación de las membranas de intercambio iónico en un dispositivo electroquímico y el funcionamiento del dispositivo. De acuerdo con aspectos y formas de realización, se proporciona una membrana térmicamente soldable que se puede secar, rehumedecer y reutilizar. Las membranas de la presente descripción también pueden ser más delgadas que las membranas disponibles comercialmente y pueden, por ejemplo, tener un grosor de menos de aproximadamente 255 μm , menos de aproximadamente 155 μm , menos de aproximadamente 55 μm , y en algunas formas de realización, la membrana puede tener un grosor de aproximadamente 20 μm . Por lo tanto, las membranas descritas pueden permitir el empaquetamiento de una mayor área de membrana efectiva en un espacio más pequeño que el que se podría obtener con membranas disponibles comercialmente. Por lo tanto, las membranas de la presente descripción pueden usarse para diseñar dispositivos electroquímicos que tengan una productividad incrementada. Las membranas de la presente invención pueden permitir un diseño de producto más versátil.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, se produce una membrana de intercambio iónico homogénea que tiene propiedades electroquímicas mejoradas. La membrana de intercambio iónico homogénea puede producirse mediante la polimerización de monómeros. Un sustrato microporoso polimérico puede empaparse en una mezcla de monómeros. Típicamente, cuando se usa un sustrato microporoso polimérico para fabricar una membrana de intercambio iónico, una mezcla de polímeros recubre el sustrato. Los poros del sustrato pueden no ser rellenados por los polímeros en la mezcla porque los polímeros en la mezcla tienen un tamaño mucho mayor que el tamaño de los poros del sustrato. De acuerdo con aspectos y formas de realización, los poros de un soporte microporoso polimérico pueden llenarse con monómeros reactivos y el sustrato lleno de poros puede usarse para producir una membrana de intercambio iónico. Las membranas de intercambio aniónico pueden, por ejemplo, fabricarse a partir de un sustrato lleno de un monómero de vinilimidazol, de modo que cuando el monómero que llena los poros se polimeriza para formar una membrana, el producto polimerizado comprende grupos amina cuaternaria de carga fija que funcionan como sitios activos para el intercambio aniónico. Por ejemplo, pueden fabricarse membranas de intercambio catiónico, a partir de un sustrato lleno de un monómero de metacrilato de sulfoetilo, de modo que cuando el monómero que llena los poros se polimeriza para formar una membrana de intercambio catiónico, el producto de polimerización comprende grupos ácido sulfónico fijos que proporcionan sitios activos para intercambio catiónico.

Sin embargo, los monómeros que se polimerizan en polímeros que contienen cargas fijas son generalmente hidrófilos. Por lo tanto, si un precursor monomérico que contiene sal de amonio cuaternario se homopolimeriza para producir una membrana de intercambio aniónico, los grupos iluro de amonio que facilitan el intercambio de aniones, finalmente se filtrarán de la membrana durante el acondicionamiento de la membrana o cuando se espongan a soluciones de tratamiento. Si los polímeros que tienen sitios activos se filtran de la membrana, el rendimiento electroquímico de la membrana disminuye. Cuando se preparan membranas de intercambio iónico a partir de monómeros, es necesario por tanto polimerizar el monómero funcional con un agente reticulante que hace que el producto polimerizado del monómero funcional sea menos hidrófilo. Como se usa en el presente documento, un monómero funcional es un monómero que puede polimerizarse para tener una carga fija adecuada para funcionar como un sitio activo en una membrana de intercambio iónico. Como se usa en el presente documento, un agente reticulante, o monómero reticulante, es cualquier monómero capaz de copolimerizar con el monómero funcional para hacer que el producto de polimerización sea menos hidrófilo.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, las membranas de intercambio iónico pueden prepararse así mediante la polimerización por radicales libres de dos monómeros, el monómero funcional y el monómero reticulante. Sin embargo, las reacciones de los radicales libres son difíciles de controlar y a menudo dar lugar a productos inconsistentes. Por ejemplo, cuando se preparan membranas de intercambio iónico, los ingredientes hidrófilos e hidrófobos pueden separarse con el tiempo o como respuesta a cambios de temperatura, la mezcla puede volverse turbia o endurecerse prematuramente. Además, pueden producirse reacciones de fugas, que pueden conducir a riesgos de seguridad y pérdida de tiempo y material.

Otros problemas asociados con el control de las reacciones de polimerización por radicales libres incluyen la homopolimerización del monómero funcional soluble en agua, la homopolimerización del monómero reticulante y la baja conversión de la copolimerización. La baja conversión de la polimerización deja una porción de monómeros,

dímeros y oligómeros polimerizados de manera incompleta. Los monómeros funcionales homopolimerizados y los monómeros, dímeros y oligómeros polimerizados de forma incompleta pueden filtrarse durante el proceso de acondicionamiento de la membrana de intercambio iónico y pueden afectar negativamente el rendimiento electroquímico de las membranas. La resistividad del área puede aumentar y la permeoselectividad puede disminuir.

- 5 De acuerdo con aspectos de la presente descripción, los monómeros para la fabricación de membranas de intercambio iónico pueden seleccionarse basándose en sus relaciones de reactividad. La selección de monómeros basada en sus relaciones de reactividad puede facilitar el control de las reacciones de polimerización y el proceso de selección de monómeros basado en sus relaciones de reactividad puede permitir la fabricación de membranas con propiedades electroquímicas mejoradas.
- 10 La eficiencia de una polimerización por radicales libres de copolímeros puede calcularse mediante las relaciones molares de los monómeros de partida para determinar sus capacidades teóricas de intercambio iónico en comparación con las propiedades medidas experimentalmente de una membrana de intercambio iónico fabricada. Las eficiencias medidas de las reacciones de copolimerización pueden usarse para modificar mezclas de reacción y fabricar membranas con propiedades mejoradas.
- 15 Las propiedades de las membranas fabricadas pueden medirse mediante pruebas de capacidad de intercambio iónico y mediante métodos analíticos espectroscópicos, tales como espectroscopía FTIR, FT-UV, FT-Raman o de RMN. Las distribuciones de secuencia de monómero en un copolímero a menudo se pueden determinar y clasificar por métodos espectroscópicos.

20 La relación de reactividad de dos polímeros se puede determinar comparando la composición del copolímero formado inicialmente y la mezcla inicial de monómeros. La relación de reactividad de un monómero de vinilo que copolimeriza con un segundo monómero se define por:

$$m_1/m_2 = [M_1(r_1M_1 + M_2)]/[M_2(r_2M_2 + M_1)]$$

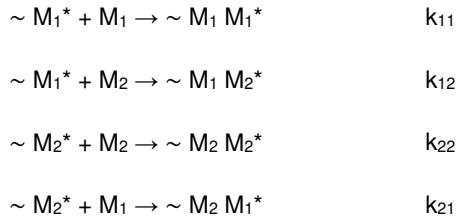
25 donde m_1 = moles del monómero 1 que entra en el copolímero, m_2 = moles del monómero 2 que entra en el copolímero; M_1 = moles del monómero 1 en la mezcla de monómeros, M_2 = moles del monómero 2 en la mezcla de monómeros, y r_1 y r_2 son las relaciones de reactividad del monómero.

30 El comportamiento de los monómeros en las reacciones de copolimerización es especialmente útil para analizar el efecto de la estructura química sobre la reactividad. Las reacciones de copolimerización facilitan la fabricación de productos poliméricos con propiedades específicamente deseadas. La homopolimerización de monómeros individuales no puede producir una amplia gama de productos. Sin embargo, la copolimerización proporciona la síntesis de un número casi ilimitado de productos diferentes. Modificando la naturaleza y las cantidades relativas de dos unidades de monómero, se puede producir una amplia diversidad de copolímeros a partir de una combinación de monómero binario.

35 Las reacciones de copolimerización pueden producir cuatro tipos distintos de polímeros; al azar, de bloque, alternante y de injerto. Puede usarse análisis espectroscópico para identificar el copolímero que resulta de una reacción de copolimerización.

Al azar	~AABABBBABABBAABABBAAB~
De bloque	~AAAAAAAAAABBBBBBBBBBB~
Alternante	~ABABABABABABABABABAB~
De injerto	~A-A-A-A-A-A-A-A~ B B B B

Las ecuaciones de copolimerización de Mayo-Lewis que se muestran a continuación para un sistema de dos monómeros conducen a dos tipos de especies de propagación, una con M_1 en el extremo de propagación y el otro con M_2 en el extremo de propagación. Estos pueden representarse por M_1^* y M_2^* , donde el asterisco representa el radical como la especie que se propaga.



Las relaciones de reactividad del monómero, r_1 y r_2 , para cualquier par de monómeros son las relaciones de las constantes de velocidad de las diferentes reacciones de propagación:

$$\begin{aligned} 5 \quad r_1 &= k_{11} / k_{12} \\ r_2 &= k_{22} / k_{21} \end{aligned}$$

De estas ecuaciones, se pueden derivar varios casos limitantes:

- $r_1 = r_2 \gg 1$: ambas relaciones de reactividad son muy altas, los dos monómeros no tienen predisposición a reaccionar entre sí, excepto cuando ellos mismos conducen a una mezcla de dos homopolímeros.
- 10 • $r_1 = r_2 > 1$: ambas relaciones mayores que 1, se favorece la homopolimerización del componente M_1 pero en el caso de una polimerización cruzada por M_2 el extremo de la cadena continuará como tal dando lugar al copolímero de bloque.
- $r_1 = r_2 \approx 1$: ambas relaciones alrededor de 1, el monómero 1 reaccionará tan rápido con otro monómero 1 o monómero 2 y se obtendrá un copolímero al azar.
- 15 • $r_1 = r_2 \approx 0$: ambos valores aproximándose a 0 los monómeros no pueden reaccionar en la homopolimerización y el resultado es un polímero alternante.
- $r_1 \gg r_2 \gg 1$: en la etapa inicial de la copolimerización, el monómero 1 se incorpora más rápidamente y el copolímero es rico en monómero 1. Cuando este monómero se agota, se añaden más segmentos de monómero 2. Esto se llama deriva de la composición.

20 **Tabla 1:** Relación de reactividad de copolímeros del sistema de monómero binario. (Extracto del Manual de polímeros, 3ª Ed. páginas 153-226)

Monómero	Monómero 2	r_1	r_2
Metacrilato de 2-sulfoetilo	Estireno	0,60	0,37
Metacrilato de 2-sulfoetilo	Metacrilato de etilo	2,0	1,0
Metacrilato de 2-sulfoetilo	Acrilato de etilo	3,2	0,3
Acrilato de metilo	(2-Sulfoetil metacrilato) de sodio	0,78	1,20
Estireno	Ácido acrílico	0,253	0,136
Estireno	Metacrilato de metilo	0,49	0,48
Estireno	1-Vinilimidazol	9,94	0,071
Estireno	Metacrilato de 2-sulfoetilo	0,37	0,60
Estireno	Metacrilato de 2-hidroxietilo	0,44	0,54
Estireno	Dimetacrilato de etilenglicol	0,28	0,98
Estireno	p-Divinilbenceno	0,26	1,18
Estireno	m-Divinilbenceno	0,65	0,60

ES 2 816 948 T3

Monómero	Monómero 2	r₁	r₂
Estireno	Metacrilato de glicidilo	0,54	0,16
Estireno	N-Vinilcarbazol	6,0	0
Estireno	p-Clorometilestireno	0,62	1,12
Estireno	N-Metil-3-vinilcabazol	0,735	1,404
Estireno	2-Vinilpiridina	0,46	0,75
Estireno	4-Vinilpiridina	0	1,04
Metacrilato de 2-hidroxietilo	Ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico	0,86	0,90
Metacrilato de 2-hidroxietilo	2-Vinilpiridina	0,56	0,64
Metacrilato de 2-hidroxietilo	3-Vinilpiridina	0,69	0,73
Metacrilato de 2-hidroxietilo	4-Vinilpiridina	0,62	0,90
Metacrilato de 2-hidroxietilo	Metacrilato de metilo	0,63	0,83
Metacrilato de metilo	4-Vinilpiridina	0,54	0,99
Metacrilato de metilo	Dimetacrilato de etilenglicol	1,8635	0,6993
Estirenosulfonato de sodio	Acroleína	0,047	0,260
Estirenosulfonato de sodio	α-Cloro-acrilato, sal de sodio	1,44	0,27
Dicloruro de vinilideno	N-Vinilcarbazol	0	3,6
Dicloruro de vinilideno	Metacrilato de 2-sulfoetilo	0,22	3,6
Dicloruro de vinilideno	Ácido metacrílico	0,154	3,368
Acrilato de butilo	Estireno, sulfonato de p-octilamina	0,30	2,30
Acrilato de butilo	2-Vinilpiridina	0,11	2,59
Acrilato de butilo	4-Vinilpiridina	0,23	4,30
Ácido metacrílico	Metacrilato de dietilaminoetilo	0,63	2,34
Ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico	N,N-Dimetil acrilamida	0,590	1,108
2-Acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio	Acetato de vinilo	11,60	0,05
2-Acrilamido-2-metilpropanosulfonato de sodio	Metacrilato de 2-hidroxipropilo	1,03	0,89
Acrilato de etilo	N-Vinilcarbazol	1,10	0,27
Acrilato de etilo	1,3-Divinilimidazolid-2-ona	0,41	0
Acrilato de etilo	1-Etil-3-vinilimidazolid-2-ona	0,47	0,01
Acrilato de etilo	Metacrilato de 2-sulfoetilo	0,30	3,20
Acrilato de etilo	2-Vinilpiridina	0,21	2,25
Acrilato de etilo	4-Vinilpiridina	0,29	2,58
Acrilato de metilo	N-Vinilcarbazol	0,530	0,049
Acrilato de metilo	1-Vinil-2-metilimidazol	1,280	0,050
Acrilato de metilo	Vinil butil sulfonato	4,14	0
Acrilato de metilo	p-N,N-dimetilamino-estireno	0,06	0,38

Monómero	Monómero 2	r_1	r_2
Acrilonitrilo	N-Vinilcarbazol	0,390	0,090
Acrilonitrilo	Anhídrido maleico	6,0	0
Acrilonitrilo	N,N-Divinil anilina	0,246	-0,006*
Ácido metacrílico	2-Sulfoetilmacrilato de sodio	0,78	1,20
Ácido metacrílico	Estireno	0,550	0,210
Ácido metacrílico	Metacrilato de dietilaminoetilo	0,63	2,34
Ácido metacrílico	Metacrilato de sulfolanilo	0,810	0,810
Ácido metacrílico	Metacrilato de glicidilo	0,98	1,20
Ácido metacrílico	Vinil dietil fosfonato	1,90	0,15
Ácido metacrílico	2-Vinilpiridina	0,58	1,69
Ácido metacrílico	o-Cloroestireno	0,622	0,101
N-Vinilpirrolidona	1-Vinilimidazol	0,160	0,960

* El valor negativo del artefacto consideraba que el valor r se acerca a cero.

La Tabla 1 enumera los valores de la relación de reactividad determinados para algunos monómeros comunes. La Tabla 1, sin embargo, está incompleta y no incluye todos los monómeros de interés. Sin datos experimentales, que requieren mucho tiempo y son difíciles de recopilar, es difícil determinar cómo copolimerizarán dos monómeros. Sin embargo, puede haber datos sobre cómo reaccionan los monómeros de interés con otros monómeros que tienen propiedades conocidas.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, los datos de un solo monómero pueden usarse para producir relaciones de reactividad derivadas de monómeros de interés donde los datos de reactividad no están disponibles de otra manera. Las relaciones de reactividad derivadas obtenidas pueden usarse para ayudar en la selección de monómeros para la fabricación de membranas de intercambio iónico que tienen propiedades electroquímicas mejoradas. Se puede crear una relación de reactividad derivada de un monómero normalizando los datos de reactividad publicados con un polímero que tiene propiedades conocidas y comparando el valor normalizado con el valor publicado. Por ejemplo, el estireno es un monómero muy hidrófilo y puede usarse para producir una relación de reactividad normalizada que puede medir el modo en que un monómero funcional o un monómero neutro puede reaccionar con un monómero hidrófobo, tal como un agente reticulante. La Tabla 2 presenta las relaciones de reactividad normalizada para estireno de los monómeros de interés para la fabricación de membranas.

Tabla 2:

Monómero S	Monómero 2	r_s	r_2	r_2 / r_s
Estireno	p-Divinilbenceno p-DVB	0,26	1,18	4,54
Estireno	m-Divinilbenceno m-DVB	0,65	0,60	0,92
Estireno	Metacrilato de 2-hidroxietilo HOEMA	0,44	0,54	1,23
Estireno	Metacrilato de 2-sulfoetilo 2-SEM	0,37	0,60	1,62
Estireno	1-Vinilimidazol VI	9,94	0,071	0,0007
Estireno	N-Vinilcarbazol NVK	6,0	0	0
Estireno	p-Clorometilestireno VBC	0,62	1,12	1,81
Estireno	Ácido acrílico AA	0,253	0,136	0,54
Estireno	Metacrilato de metilo MMA	0,49	0,48	0,98
Estireno	Metacrilato de glicidilo GMA	0,54	0,16	0,30
Estireno	Dimetacrilato de etilenglicol EGDM	0,28	0,98	3,50

Comparando las relaciones de reactividad normalizadas para estireno (r_s) con r_2 de polímeros funcionales, reticulantes y neutros, se pueden sacar conclusiones con respecto a la reactividad de los monómeros. Por ejemplo, si la relación de reactividad derivada normalizada para estireno (r_2/r_s) es mayor que aproximadamente uno, el monómero 2 puede tener la misma tendencia de reaccionar con otro monómero y consigo mismo. Si, por ejemplo, la relación es mucho mayor que 1, el monómero puede tener una tendencia mucho mayor a reaccionar consigo mismo que con otro monómero. Si la relación es menor que aproximadamente uno, menor que aproximadamente 0,5, o incluso menor que aproximadamente 0,2, el monómero 2 puede tener una mayor tendencia a copolimerizarse con otro monómero que consigo mismo. En general, el valor de r_2/r_s de un monómero se considera bajo valor de r_2/r_s si la relación es inferior a aproximadamente 1,3, inferior a aproximadamente 1,0 y, más preferiblemente, inferior a aproximadamente 0,6.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, se puede usar una relación de reactividad derivada normalizada para estireno para seleccionar monómeros para copolimerizar para la fabricación de una membrana de intercambio iónico y la relación de reactividad derivada normalizada para estireno puede ayudar adicionalmente a optimizar la composición de la mezcla de monómero seleccionada.

Cuando se fabrica una membrana de intercambio iónico con un agente reticulante que tiene una relación de reactividad normalizada para estireno mayor que uno, lo cual indica que el agente reticulante es probable que se homopolimerice, es importante que la reacción se altere para limitar la homopolimerización. Limitando o eliminando la homopolimerización, se puede mejorar el rendimiento electroquímico de las membranas producidas.

La homopolimerización se puede controlar añadiendo monómeros adicionales a la mezcla funcional de monómero-agente reticulante. Se puede añadir un monómero que tiene un valor de r_2/r_s de menos de aproximadamente uno a la mezcla para comenzar la copolimerización de la cadena de polímero. Añadir un monómero adicional con un bajo valor de r_2/r_s puede facilitar la formación de copolímeros alternantes o al azar y, por lo tanto, limitar o eliminar la homopolimerización.

Por ejemplo, puede usarse 2-SEM para fabricar una membrana de intercambio catiónico que tiene sitios activos de ácido sulfónico para el intercambio catiónico. El valor de r_2/r_s de 2-SEM es mayor que uno y, por lo tanto, indica una probabilidad de que 2-SEM se homopolimerice. El producto de polimerización homopolimerizado de 2-SEM será hidrófilo. Un monómero reticulante debe copolimerizarse con el 2-SEM para hacer que la membrana resultante sea hidrófoba para garantizar que los grupos ácido sulfónico no se filtren fuera de la membrana fabricada.

p-DVB y m-DVB son agentes reticulantes. Aunque m-DVB tiene un valor de r_2/r_s de menos de uno, que se considera un "bajo" valor de r_2/r_s tal como se usa el término en el presente documento, m-DVB solo está disponible comercialmente en una mezcla de m-DVB y p-DVB, y el DVB de alto grado de pureza disponible comercialmente generalmente comprende aproximadamente 70% de m-DVB y 30% de p-DVB. Por lo tanto, cuando se utiliza DVB como agente reticulante, DVB puede tener un valor de r_2/r_s que es mayor o mucho mayor que uno. Esto indica que DVB tiene una alta tendencia a homopolimerizar y, por lo tanto, se debe usar menos DVB en la mezcla de monómeros. Se debe usar cierta cantidad de DVB para copolimerizar el 2-SEM, sin embargo, se pueden añadir monómeros adicionales, por ejemplo, monómeros neutros a la mezcla. Los monómeros neutros se definen aquí como monómeros con una relación de reactividad derivada normalizada para estireno de menos de aproximadamente 1,3, menos de aproximadamente 1,0, menos de aproximadamente 0,5, o incluso menos de aproximadamente 0,20. La adición de un monómero neutro puede facilitar la producción más al azar de un producto copolimérico al azar. Por lo tanto, añadiendo, por ejemplo, ácido acrílico (AA), que tiene un valor de r_2/r_s de 0,054, la membrana de intercambio catiónico resultante fabricada a partir de 2-SEM, DVB y AA puede tener propiedades electroquímicas mejoradas en comparación con una membrana de intercambio catiónico fabricada a partir de 2-SEM y DVB en ausencia de un monómero neutro.

Los mismos principios se pueden aplicar a la fabricación de membranas de intercambio aniónico. Por ejemplo, puede usarse 1-vinilimidazol (VI) para fabricar una membrana de intercambio aniónico que tiene grupos amina terciaria o cuaternaria que funcionan como sitios activos para el intercambio aniónico. Basado en el valor de r_2/r_s cercano a cero, es más probable que VI polimerice con un monómero diferente en lugar de consigo mismo. Seleccionando adicionalmente un monómero reticulante con un bajo valor de r_2/r_s , se puede lograr una membrana de intercambio aniónico con excelentes propiedades electroquímicas.

Cuando, por ejemplo, se copolimeriza VI con un agente de reticulación que tiene un valor de r_2/r_s mayor que 1, como VBC, puede añadirse un monómero neutro, como HOEMA, metacrilato de glicidilo o metacrilato de metilo, a la mezcla de monómeros para fabricar una membrana de intercambio aniónico con propiedades electroquímicas superiores a una membrana de intercambio aniónico fabricada a partir de VI y VBC, solo.

En el caso de que se seleccione un agente reticulante con alto r_2 o alto valor de r_2/r_s , se puede añadir un monómero adicional que tenga un bajo r_2 o bajo valor de r_2/r_s para ayudar a lograr un mayor grado de copolimerización. En algunas formas de realización no limitantes, los monómeros que pueden mejorar las propiedades resultantes de la membrana pueden incluir metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, hidroxietilacrilato, acrilato de glicidilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de butilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, ácido metacrílico.

De acuerdo con las formas de realización, el producto de la relación de reactividad de dos monómeros, o el producto de la relación de reactividad derivada normalizada para estireno de dos monómeros, puede usarse para determinar las composiciones de membrana deseables. Un producto de relaciones de reactividad de aproximadamente 1 indica que el copolímero será un copolímero al azar. Un producto de relaciones de reactividad de aproximadamente 0 indica que el copolímero resultante será un copolímero alternante. El mismo principio puede aplicarse al producto de las relaciones de reactividad derivada normalizada para estireno, $[r_2/r_s]_1$, de un primer monómero y $[r_2/r_s]_2$ para un segundo monómero. Por lo tanto, es más deseable que el producto de las relaciones de reactividad de dos monómeros sea cercano a 1 o cercano a cero, tal como menos de aproximadamente 0,6 o en el intervalo de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,3. De acuerdo con algunas formas de realización, el producto de la relación de reactividad de los dos monómeros puede ser inferior a aproximadamente 0,3 o en el intervalo de entre aproximadamente 0,9 a 1,1.

Otros factores además de las relaciones de reactividad de los monómeros afectarán el resultado de una reacción de copolimerización. El tipo de iniciador utilizado, la polaridad de los disolventes, la temperatura, la humedad relativa, la viscosidad de la mezcla de monómeros, el método de agitación durante la polimerización, la extracción de electrones o la naturaleza de liberación de electrones de los grupos funcionales colgantes del monómero final, y la polaridad, todo puede afectar a las reacciones de polimerización.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, se pueden usar sustratos microporosos poliméricos para producir membranas de intercambio iónico a partir de mezclas de monómeros. La mezcla de monómeros se selecciona, en parte, en función de las relaciones de reactividad, las relaciones de reactividad normalizadas para estireno y las relaciones de reactividad derivada normalizadas para estireno de los monómeros. El sustrato microporoso puede comprender polipropileno, polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultra alto o poli(fluoruro de vinilideno) en algunas formas de realización no limitantes.

Los monómeros seleccionados se mezclan y, en algunas formas de realización, se mezclan en un sistema disolvente. El sustrato se puede humedecer con la mezcla de monómeros. Se puede dejar que la mezcla de monómeros llene los poros del sustrato, y el sustrato húmedo o saturado se puede moldear en una membrana de intercambio iónico. El proceso de moldeo utilizado para fabricar membranas puede incluir la aplicación de vacío, la aplicación de una presión positiva, la aplicación de radiación ultravioleta, calor o cualquier otro proceso suficiente para solidificar la mezcla en y sobre el sustrato.

De acuerdo con una o más formas de realización, un sustrato microporoso polimérico puede comprender al menos uno de polipropileno, polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultra alto, poli(cloruro de vinilo), poli(difluoruro de vinilideno) y politetrafluoroetileno. Un grosor del sustrato microporoso polimérico puede estar entre aproximadamente 20 micrómetros y aproximadamente 255 micrómetros. En algunas formas de realización, puede ser inferior a aproximadamente 155 micrómetros. En otras formas de realización, puede ser inferior a aproximadamente 55 micrómetros. La membrana resultante puede tener un grosor que es sustancialmente el mismo que el del sustrato polimérico.

Además de tener alta permeoselectividad y baja resistividad, las membranas de intercambio iónico también deberán tener un bajo transporte de agua, también denominado en este documento pérdida de agua o fugas internas. El transporte de agua de una membrana de intercambio iónico se refiere al grado en que el agua puede penetrar a través de la membrana. La pérdida de agua en las membranas de intercambio iónico puede reducir la cantidad de producto producido hasta en aproximadamente un 10%. La pérdida de agua en membranas de intercambio iónico reduce así la eficiencia de los procesos de separación electroquímica y aumenta la cantidad de energía y, por lo tanto, el costo de dichos procesos.

La pérdida de agua de una membrana de intercambio iónico puede correlacionarse con la cantidad de agua presente en la membrana. La cantidad de agua presente en la membrana puede controlarse por el grado de reticulación en el producto polimerizado. Los monómeros reticulantes pueden seleccionarse para controlar la reticulación de manera que el producto de polimerización resultante tenga un menor contenido de agua y la membrana tenga una menor pérdida de agua.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, se describe una membrana de intercambio iónico y un método de fabricación de una membrana de intercambio iónico que puede reducir las fugas internas en comparación con las membranas producidas comercialmente.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, se describen métodos que pueden aumentar la pureza y la solubilidad de los monómeros de estirenosulfonato en disolventes orgánicos. Las mezclas de monómeros de intercambio catiónico pueden formularse de acuerdo con los métodos descritos y pueden usarse para fabricar una membrana de intercambio catiónico que puede tener una menor pérdida de agua.

Cuando las membranas de intercambio iónico se exponen a diferenciales de alta salinidad a ambos lados de la membrana, las cadenas de polímero pueden encogerse. Las membranas de intercambio iónico que comprenden cadenas de polímeros que tienen macroestructuras más flexibles pueden cambiar más fácilmente su topología y, por lo tanto, son más propensas a encogerse durante el uso. El cambio en la topología de la cadena de polímero puede causar un mayor transporte de agua.

Por ejemplo, las membranas de intercambio catiónico con base de acrílico alifático, como las membranas formadas a partir de monómeros 2-SEM, son más propensas a la pérdida de agua durante los procesos de separación electroquímica debido a que las cadenas de acrílico alifático tienen una macroestructura tridimensional flexible y pueden cambiar fácilmente la topología en respuesta a gradientes de salinidad. La polimerización de metilacrilato da como resultado la presencia de cadenas de acrílico alifático no deseadas en la membrana de intercambio iónico que contribuyen a la pérdida de agua.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, un ion de estirenosulfonato puede modificarse y usarse para producir una membrana de intercambio catiónico que tiene propiedades electroquímicas mejoradas. El estirenosulfonato de sodio generalmente tiene una baja solubilidad y puede ser menor de aproximadamente 10% p/v en sistemas disolventes adecuados para monómeros reticulantes y, por lo tanto, puede no disolverse lo suficiente en un sistema disolvente para producir una mezcla de monómeros adecuada para la fabricación de una membrana de intercambio catiónico útil.

Modificando el catión de sodio con un contraión del anión sulfonato de estireno en un ion hidrógeno o en un ion piridinio protonado, se puede producir un nuevo monómero de sulfonato que tiene mayor solubilidad. El estirenosulfonato modificado puede tener una solubilidad de hasta 45-50% en NMP y puede mezclarse con un agente reticulante para producir una membrana de intercambio catiónico que tenga menos pérdida de agua que las membranas de intercambio catiónico fabricadas a partir de 2-SEM.

Las membranas producidas de acuerdo con aspectos y formas de realización de la presente descripción se pueden secar y volver a humedecer ventajosamente, mientras que, en general, las membranas de intercambio iónico deben permanecer húmedas. La capacidad de las membranas producidas de acuerdo con aspectos y formas de realización para secarse permite que las membranas sean revestidas.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, una membrana de intercambio iónico puede revestirse con un material que reduzca la pérdida de agua de la membrana. Un material de intercambio iónico está revestido con un material hidrófobo. El revestimiento puede ser un material delgado que no contribuya sustancialmente al grosor de la membrana de intercambio iónico. El revestimiento es un revestimiento de copolímero de base débil o es un revestimiento de organosilicato. En algunas formas de realización, el copolímero de base débil comprende un copolímero termoplástico, por ejemplo, poli(2-vinilpiridina-co-estireno). En algunas formas de realización, el compuesto de organosilicato puede comprender tetraetoxisilano, o puede comprender un compuesto de acrilosilano-melamina. El revestimiento acabado puede comprender un silano-ácido acrílico.

El revestimiento se puede aplicar a cualquier membrana de intercambio iónico, y se puede aplicar a membranas de intercambio catiónico de acrílico-estireno homogéneas que se pueden secar, volver a humedecer y reutilizar. Las membranas catiónicas revestidas pueden fabricarse a partir de una mezcla de monómeros que comprende un monómero neutro, y el monómero neutro puede ser, por ejemplo, ácido acrílico. Las membranas revestidas pueden ser más delgadas, tener una pérdida de agua reducida, mayor permeoselectividad y menor resistividad del área. A diferencia de los aspectos y formas de realización de las membranas de intercambio iónico descritas en el presente documento, en general, las membranas de intercambio iónico deben estar húmedas en todo momento. Para aplicar un revestimiento a una membrana que debe permanecer húmeda, se utiliza un método dinámico de revestimiento en el lugar. Sin embargo, los revestimientos que resultan de estos métodos generalmente se quitan de la membrana y el revestimiento se debe volver a aplicar regularmente. El revestimiento aplicado a una membrana húmeda puede, por ejemplo, necesitar volver a aplicarse con una frecuencia de cada tres meses.

Las membranas de la presente descripción se pueden secar y volver a humedecer. Esta propiedad permite la aplicación de revestimientos más delgados que los que se pueden lograr en los métodos de revestimiento dinámicos en el lugar. Además, el revestimiento sobre las membranas de la presente descripción puede adherirse más fuertemente a la superficie de la membrana.

En formas de realización específicas no limitantes, el revestimiento puede comprender aproximadamente 35% de tetraetoxisilano (CAS# 78-10-4), aproximadamente 10% de 2-butoxietanol (CAS# 111-76-2), aproximadamente 50% de isopropanol (CAS# 67-63-0) y aproximadamente 5% de melamina (CAS# 108-78-1), o puede comprender aproximadamente 70% de tetraetoxisilano (CAS# 78-10-4), aproximadamente 10% de 2-butoxietanol (CAS# 111-76-2) y aproximadamente 2% de ácido acrílico (CAS# 79-10-7).

El revestimiento hidrófobo puede diluirse para obtener una solución diluida antes de revestir una membrana de intercambio iónico. El revestimiento se puede diluir con cualquier disolvente apropiado. La membrana se puede lavar primero en el diluyente u otro disolvente o sistema de disolventes antes de revestirse con el revestimiento diluido. Los diluyentes pueden ser, por ejemplo, isopropanol.

La membrana de intercambio iónico puede empaparse en el revestimiento diluido. La membrana revestida se puede dejar secar. El revestimiento puede secarse y curarse adicionalmente en la membrana de intercambio iónico exponiendo la membrana revestida al calor, y la membrana puede colgarse en un horno que tenga una temperatura, de por ejemplo, aproximadamente 70°C a aproximadamente 140°C.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, el revestimiento puede ser un copolímero, tal como un copolímero

de base fuerte o un polímero de base débil. Los polímeros de base débil incluyen poli(2-vinilpiridina-co-estireno), poli(metacrilato de t-butilaminoetilo), poli(metacrilato de t-butilo-co-4-vinilpiridina), poli(dimetilamina-co-epiclorhidrina), cuaternizada, poli(2-vinilpiridina), lineal; poli(N-vinilcarbazol). Además, se pueden sintetizar de forma personalizada otros copolímeros adecuados para revestimiento, tales como poli(4-piridina-co-metilmacrilato), poli(2-etil-2-oxazolona), poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio-co-estireno); poli(etilmacrilato de trimetilamonio-co-metacrilato de glicidilo), poli(etilmacrilato de trimetilamonio-co-metacrilato de metilo) y poli(cloruro de vinilbenciltrimetilamonio-co-metacrilato de hidroxietilo). Un copolímero de base débil puede ser un polvo y puede disolverse en un sistema disolvente, por ejemplo, una mezcla de metanol y acetona. Se puede empapar una membrana de intercambio iónico en el polímero de base débil disuelto, o se puede pintar uno o ambos lados con el copolímero y dejar que se seque. El tiempo de secado puede estar en el intervalo de aproximadamente 15 minutos a varias horas.

De acuerdo con aspectos y formas de realización, el grosor del revestimiento sobre la membrana de intercambio iónico puede ser aproximadamente menor de aproximadamente 1 μm , y en algunas formas de realización, menor de aproximadamente 0,5 μm . El grosor total de la membrana, incluido el revestimiento, puede estar en el intervalo de aproximadamente 20 μm a aproximadamente 255 μm .

En algunas formas de realización, un sistema de tratamiento de agua puede comprender un dispositivo de separación electroquímica que comprende al menos una membrana de intercambio iónico revestida con un copolímero de base débil hidrófobo o un compuesto de organosilicato hidrófobo. Otras aplicaciones potenciales de las membranas revestidas también se incorporan en el presente documento.

Las características electroquímicas de las membranas de intercambio iónico fabricadas de acuerdo con aspectos y formas de realización pueden medirse fácilmente usando una celda electroquímica. El rendimiento de las membranas de intercambio iónico, incluida la resistividad y la permeoselectividad, se puede medir y comparar con una pequeña muestra en una unidad de prueba electroquímica de mesa.

Por ejemplo y haciendo referencia a la FIG. 1, la unidad 100 de prueba electroquímica tiene un par de electrodos 110. Los electrodos 110 pueden ser discos de platino. Un electrodo funciona como un cátodo y el otro funciona como un ánodo. La unidad 100 de prueba electroquímica tiene un par de electrodos de referencia 120. Con referencia también a la FIG. 2, los electrodos de referencia 120 pueden comprender un alambre de plata 10 con un revestimiento 20 de cloruro de plata. El alambre 10 con el revestimiento 20 está dispuesto en un tubo 30 de vidrio. El tubo 30 de vidrio tiene una punta porosa 35 que permite que la solución 40 de electrodo fluya muy lentamente fuera del tubo 30.

Para tomar medidas, la celda se llena con una solución de prueba y se aplica una corriente a la celda. La conductividad de la solución de prueba se calcula a partir de la caída de voltaje medida entre los dos electrodos de referencia en la corriente aplicada.

Luego se coloca una muestra de una membrana de intercambio iónico de interés entre el electrodo de referencia y los electrodos de referencia miden la caída de voltaje a través de la membrana en la corriente aplicada. La resistencia de la membrana se calcula en función de la resistencia total menos la resistencia de la solución. La permeoselectividad se calcula como una función de la caída de voltaje medida, la temperatura de la solución y la concentración de la solución de prueba en los dos lados de la membrana en la celda.

La pérdida de agua de una membrana de intercambio iónico también se puede medir en un experimento de mesa. Una celda de dos compartimentos separada por un trozo de membrana de intercambio iónico se llena con solución y se miden los cambios en el volumen de las soluciones a cada lado de la celda en ausencia de corriente eléctrica. Cuando ambos compartimentos de la celda se llenan con la misma solución, la pérdida de agua a través de la celda debe ser cero. Esta prueba inicial se utiliza para garantizar que la celda esté correctamente ensamblada y que no haya fugas del sellado mecánico.

A continuación, se repite la prueba de pérdida de agua cambiando la salinidad de los compartimentos de dilución y de concentración y observando cualquier cambio volumétrico que se produzca en los volúmenes de solución a ambos lados de la membrana.

Los sistemas electroquímicos de tratamiento de agua existentes se pueden acondicionar proporcionando e implementando las membranas descritas en el presente documento fabricadas de acuerdo con una o más formas de realización. Por ejemplo, un sistema de tratamiento de agua existente que comprende un dispositivo de separación electroquímica se puede acondicionar con una o más de las mejoras y modificaciones de membrana descritas en el presente documento. Las modificaciones y mejoras en el proceso de fabricación de membranas de intercambio iónico se pueden usar individualmente o en combinación.

Las membranas y los procesos mejorados de la presente descripción pueden tratar el agua de manera más eficiente y con un costo de capital total menor que los sistemas tradicionales de tratamiento de agua proporcionando e implementando las modificaciones descritas en el presente documento de acuerdo con una o más formas de realización.

La función y ventajas de estas y otras formas de realización pueden entenderse mejor a partir de los ejemplos siguientes, que ilustran los beneficios y/o ventajas de uno o más sistemas, métodos y técnicas, pero no ejemplifican

el ámbito completo de la invención. Los procedimientos normalizados de trabajo utilizados para fabricar membranas de intercambio iónico y los procedimientos normalizados de trabajo utilizados para recopilar datos sobre las membranas resultantes se detallan a continuación.

Procedimientos normalizados de trabajo

5 Procedimientos normalizados de fabricación de membranas de intercambio iónico

Las membranas de intercambio iónico se fabricaron polimerizando varias soluciones de monómeros en sustratos poliméricos microporosos. Los sustratos microporosos utilizados para fabricar las membranas de la presente invención fueron películas de polietileno (PE), películas de polietileno de alta densidad (HDPE), películas de polietileno de peso molecular ultra alto (UHMWPE) y películas de polipropileno (PP).

10 Los sustratos tenían una estructura porosa que tenía poros en un tamaño de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 10000 nm y aproximadamente 20% a aproximadamente 90% de porosidad. Se investigaron películas de polímero intercaladas con capas estructuradas de manera diferente para acomodar diferentes penetraciones de solución. Se investigaron también hilos de monofilamento y multifilamento, hilos de fibras cortas, telas tejidas, consolidadas en húmedo y consolidadas por centrifugación en estado fundido y no consolidadas, también se investigaron hojas de tela no tejidas que van desde aproximadamente 100 micrómetros hasta aproximadamente 1 mm y se encontró que eran sustratos adecuados. En la Tabla 3 siguiente se enumera una lista de sustratos preferidos y sus propiedades.

Tabla 3: Especificación de sustratos preferidos

Abreviatura	Nombre comercial	Fabricante	Material	Tamaño nominal de poro	Micrómetros de espesor	Porosidad %
AP H6A	Lotes APorous: H6A o NS7	APore Billerica, MA	HDPE	0,1	52	68
TK20	Teklon HPIP20	Entek Lebanon, OR	UHMWPE		20	48
TK32(Bi)	Teklon HPIP32Bi	Entek Lebanon, OR	UHMWPE		32	48
TK32	Teklon HPIP32	Entek Lebanon, OR	UHMWPE		32	48
S16P05A	Solupor 16P05A	Lydall Filtration Rochester NH	UHMWPE	0,5	60 & 115	83 & 85
S16P10A	Solupor 16P10A	Lydall Filtration Rochester NH	UHMWPE	0,9	120	85
EK2045	Celgard	Celgard	UHMWPE	0,097	20	45
EZ2590	Celgard	Celgard	PP	0,1	26	66

20 Se troquelaron sustratos microporosos poliméricos en discos que tenían un diámetro de aproximadamente 4,3 cm. Se troquelaron en discos que tenían un tamaño de aproximadamente 5 cm a aproximadamente 10 cm películas transparentes de poliéster (PET) que tenían un grosor de 3 mm y se usaron como divisores entre sustratos para aislar los sustratos del contacto con el aire y evitar que los diferentes materiales del sustrato se adhieran entre sí durante las operaciones de curado termoestable. Se usó un bote de pesaje aluminio con un diámetro de aproximadamente 25 10,5 cm para facilitar la fabricación de las membranas.

Se vertieron mezclas de monómeros específicos de interés en el bote de aluminio. Se colocó un disco de PET en el bote y se dispuso una capa de sustrato sobre el disco de PET. Se dejó un tiempo suficiente para que la solución de monómero humedeciera el sustrato. Las burbujas de aire se expulsaron completamente del sustrato antes de colocar una segunda capa de película de PET sobre el sustrato humedecido.

30 Este procedimiento proporcionó que más de 10 capas de sustrato intercaladas entre capas de PET se humedecieran en aproximadamente 8 gramos de mezcla de monómeros. Alternativamente, los sustratos se humedecieron previamente en un recipiente separado sumergiendo primero el sustrato en la solución de monómero. Se usaron vacío y un calentamiento suave a menos de aproximadamente 40°C para desgasificar los sustratos humedecidos, y se usaron independientemente y combinados con otros con eficacia.

35 A continuación, se inició la polimerización de la solución de monómero sobre el sustrato aplicando presión y calor para formar membranas de intercambio iónico. Las capas de sustrato humedecidas con PET se colocaron en un recipiente hermético al aire y el recipiente se llenó con gas nitrógeno para proporcionar una presión positiva. Se aplicó

seguidamente calor al recipiente colocándolo en un horno prefijado a 80°C. Las capas de sustrato de PET se calentaron durante aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos. Alternativamente, la polimerización también se inició por exposición a la luz ultravioleta con una longitud de onda de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 400 nm.

5 La solución de monómero se expuso a condiciones suficientes para hacer que la solución solidificara. Después de observar que la solución se había solidificado, las capas de sustrato de PET se desmontaron y las membranas de intercambio iónico fabricadas se colocaron en una solución de NaCl 0,5 para acondicionamiento a aproximadamente 40°C a aproximadamente 50°C durante aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 12 horas antes de que se probaran su área resistividad y permeoselectividad.

10 **Procedimientos normalizados para medir la resistividad del área de la membrana y la permeoselectividad aparente**

Después de fabricar las membranas de acuerdo con aspectos y formas de realización, se midieron sus propiedades electroquímicas. Se utilizó una unidad de medición electroquímica Solartron 1280, ofrecida por Solartron Analytics, para medir la permeoselectividad aparente y la resistividad de las membranas fabricadas. Estos valores se compararon luego con membranas convencionales disponibles comercialmente.

15 El Solartron 1280 tiene la configuración de la unidad 100 de prueba electroquímica que se muestra en la FIG. 1. La trayectoria cilíndrica de la celda Solartron 1280 tenía un área de sección transversal controlada de 7,0 cm². Los electrodos 120 de referencia eran electrodos de platino y se usaron para aplicar corriente a través de la celda. Los electrodos 120 de referencia se fabricaron en el laboratorio creando una celda electroquímica que comprende un cátodo de alambre de platino y un ánodo 10 de alambre de plata lleno de una solución de HCl 0,1. Se suministró corriente a la celda mediante una fuente de alimentación y un amperímetro. Después de aproximadamente 10 minutos a una corriente de aproximadamente 2-3 miliamperios (mA), el alambre 10 de plata comenzó a ponerse negro, lo que indica la formación de la capa 20 de cloruro de plata en la superficie del alambre 10 de plata. Los electrodos 120 de referencia se fabricaron nuevos para cada experimento.

25 El alambre fabricado de plata/cloruro de plata se dispuso en un tubo 30 de vidrio que tenía una punta 35 porosa. El tubo 30 de vidrio tenía un diámetro de aproximadamente 0,635 cm (1/4 de pulgada) y se llenó con una solución de electrodo de KCl 1,0. Se añadió solución de electrodo aproximadamente cada 20 minutos a los electrodos para compensar la solución 40 de electrodo que se filtró a través de las puntas 30 porosas de los electrodos 120.

30 Antes de tomar medidas, las posiciones horizontales del electrodo de referencia se fijaron mediante un par de tornillos para garantizar un control dimensional preciso entre los dos electrodos de referencia. El control dimensional preciso es esencial para calcular con precisión las mediciones de resistencia y también asegura que las puntas de los electrodos no dañen las muestras de membrana. Para fijar las posiciones del electrodo de referencia, se usó un disco de plástico rígido en lugar de una membrana. Los electrodos de referencia se colocaron de tal manera que la punta del electrodo tocaba el disco de plástico. Una vez que se consiguió la colocación adecuada, los electrodos de referencia se fijaron mediante un par de tornillos ajustados para tocar la pared del deslizador de muestra.

35 Seguidamente, se retiró el disco de plástico y se tomaron mediciones de la solución de prueba en ausencia de una muestra de membrana. La solución de prueba fue generalmente NaCl 0,50. La caída de voltaje entre, y la densidad de corriente entre, los dos electrodos de referencia se registraron a una corriente aplicada de aproximadamente 10 Ma a aproximadamente 50 Ma y una distancia de aproximadamente 1,00 cm. A partir de estas mediciones, se obtuvo la conductividad de la solución. La conductividad de la solución se comparó con la medición realizada por un medidor de conductividad para garantizar la precisión.

La conductividad, C, de las soluciones en la celda se puede expresar como

$$C = \frac{1}{\rho} = \frac{L}{RA} = \frac{L}{\frac{U}{I} \times A}$$

45 donde L es la distancia entre los electrodos de referencia, U es el voltaje medido entre los electrodos a la distancia L, I es la corriente que se está extrayendo y A es el área de la sección transversal de la celda.

Por ejemplo, para una solución de NaCl 0,500M cuando se estaban extrayendo 10,00 mA de corriente y se midió una caída de voltaje de 33,1 mV a través de membranas, separadas 1,0 cm, la conductividad de la solución era:

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

50 Después de medir la conductividad de la solución, se colocó una muestra de membrana en el Solartron 1280 y se midió nuevamente el voltaje y la densidad de corriente. La resistencia de la membrana es la resistencia total medida

menos la resistencia de la solución medida en ausencia de una muestra de membrana. La resistividad del área, R, se puede expresar como:

$$R = \frac{(Tr - Sr)}{I} \times A$$

5 donde R es igual a la resistividad del área, Tr es la resistividad total medida, Sr es la resistividad medida de la solución, I es la corriente medida que se extrae entre los electrodos de referencia y A es el área de la membrana.

Por ejemplo, se colocó una membrana de intercambio catiónico (CXM) convencional disponible comercialmente ofrecida por Astom Corporation of Japan en la celda Solartron 1280 y se midió un potencial de 38,0 mV a través de la membrana. El área de la sección transversal de Solartron 1280 y, por lo tanto, el área de la sección transversal del CXM fue de 7,0 cm². La solución sin una muestra de membrana tenía una resistividad de 33,1 mV y una corriente de 10,00 mA. Por lo tanto, la CXM tiene una resistividad del área de:

$$R = \frac{(38,1 - 33,1)mV}{10,0mA} \times 7,00cm^2 = 3,42\Omega \cdot cm^2$$

La permeoselectividad de una membrana catiónica (+) o anión (-), T_± se obtiene por:

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

15 donde V es el voltaje medido por los electrodos de referencia, R es la constante de los gases (8,314 Joule•K⁻¹•mol⁻¹), donde T es la temperatura de la solución en grados Kelvin, F es la constante de Faraday (96480 coulomb/mol) y a_R y a_L son las actividades de la solución en los lados derecho e izquierdo de la membrana, respectivamente. La actividad, a, es una función de concentración, C:

$$a = \gamma(C);$$

20 donde γ es el coeficiente de actividad de la solución. El coeficiente de actividad de la solución se puede calcular utilizando modelos conocidos, tales como la ecuación de Debye-Hückel, la ecuación extendida de Debye-Hückel y la ecuación de Davies.

La resistencia del área y la permeoselectividad aparente de los sustratos microporosos poliméricos se midieron y compararon antes de su uso para fabricar membranas de intercambio iónico. Se obtuvieron sustratos microporosos poliméricos de suministradores de baterías de iones de litio. Sustratos Teklon HPIP fabricados por Entek of Lebanon OR, sustratos Aporous fabricados por Aporous Inc. de Billeric, MA, sustratos Celgard fabricados por Celgard, LLC de Charlotte, sustratos NC y Solupur 16P10A fabricados por Lydall Filtration de Rochester, NH se prelavaron utilizando isopropanol-etanol y agua desionizada, cada uno durante cinco minutos, respectivamente. Los sustratos se enjuagaron luego con NaCl 0,5 N (ac.) cuatro veces. Se troquelaron discos de sustrato y se midió la resistividad del área y la permeoselectividad aparente de cada sustrato de acuerdo con los procedimientos operativos del Solartron 1280 anteriores. Los datos registrados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4: Resistividad y selectividad de sustratos

Sustrato	R (ohmios cm ²)	Permeoselectividad aparente %
Teklon HPIP	0,593	57,24
Solupor 16P10A	2,192	57,38
Celgard EZ-2590 PP	0,788	57,54
Celgard EZ-2090 PP	1,159	57,38

Procedimientos normalizados de trabajo de pruebas de pérdida de agua osmótica

35 Se ensambló una celda de dos compartimentos usando una membrana de intercambio iónico posicionada entre 2 separadores de pantalla. Los compartimentos de concentración y dilución tenían unas dimensiones de 18,54 cm x 3,18 cm x 0,05 cm. Se dispuso un primer recipiente en comunicación de fluido con el compartimento de dilución y un segundo recipiente en comunicación de fluido con el compartimento de concentración. El contenedor dispuesto en comunicación con el compartimento de dilución se colocó encima de una balanza digital de modo que cualquier cambio en el volumen en el compartimento de dilución se pudiera medir por los cambios en el volumen en el contenedor.

La celda se probó primero para asegurarse de que no hubiera problemas de sellado mecánico con el ensamblaje. Se insertó una pieza de membrana fabricada en la celda y se alimentaron ambos compartimentos con una solución de cloruro de sodio que tenía 35000 ppm. Debido a que ambos compartimentos se alimentaron con una solución que tenía la misma salinidad, no se debía observar pérdida de agua. Si se observaba pérdida de agua, el ensamblaje se volvía a insertar en la celda o se reemplazaba para garantizar que no se observara pérdida de agua.

El compartimento de dilución se alimentó luego con una concentración de salinidad más baja, mientras que la solución en el compartimento de concentración se mantuvo a una salinidad de 35000 ppm. El compartimento de dilución se alimentó con una solución de cloruro de sodio que tenía 30000 ppm, 25000 ppm, 20000 ppm, 15000 ppm, 10000 ppm, 5000 ppm, 1000 ppm y 500 ppm. Se midió para cada solución el cambio de peso experimentado en el recipiente de dilución. Se tomaron lecturas aproximadamente cada 20 minutos durante aproximadamente dos horas y se representó el cambio de peso en función del tiempo.

La velocidad de pérdida de agua osmótica, expresada en $g/(m^2h)$, se calculó a partir de la velocidad de transporte de agua y el área total efectiva de la membrana. El coeficiente de pérdida de agua osmótica, expresado en $g/(m^2hr Bar)$ se calculó a partir de la velocidad de transporte de agua osmótica, el área de membrana efectiva total y la diferencia de presión osmótica entre las corrientes diluidas y concentradas. La pérdida de agua experimentada por las membranas se observó trazando el coeficiente de pérdida de agua frente a la diferencia de salinidad.

Ejemplos

Las membranas de intercambio de cationes se fabricaron de acuerdo con aspectos y formas de realización para probar la mejora en las propiedades electroquímicas de las membranas de intercambio de cationes fabricadas a partir de los procesos descritos en el presente documento. Las soluciones que tenían diferentes mezclas de monómeros se fundieron sobre sustratos poliméricos microporosos y se dejaron llenar los poros del sustrato. Como se usa en el presente documento, mezcla de monómeros y solución de monómero se usan indistintamente. Seguidamente, se formó una membrana de intercambio iónico que comprende una capa polimérica de transferencia de cationes a partir del sustrato húmedo, con los poros llenos. Luego se midieron la resistividad del área y la permeoselectividad aparente de las membranas de intercambio catiónico resultantes y los valores se compararon con la resistividad del área medida y la permeoselectividad aparente de una membrana de intercambio catiónico (CMX) disponible comercialmente ofrecida por Astom Corporation de Japón. La membrana CMX tenía un grosor de aproximadamente 170 μm .

Ejemplo 1: Formulación de CEM basada en 2-SEM/DVB/EGDM/AA

El efecto de la composición de monómero en las membranas resultantes se investigó mediante la adición de un monómero que tiene un bajo valor de r_2/r_s a un sistema que tiene un monómero funcional catiónico y agentes reticulantes que tienen valores de r_2/r_s mayores que uno. Se cargó una jarra de 0,147868 l (cinco onzas) sumergida en un baño de agua helada que tenía una temperatura de aproximadamente 5°C con un sistema disolvente de 25,8 g de NMP y 25,8 g de 1-butanol. Se añadieron 165,7 g de 2-SEM, 11,05 g de DVB (80% de m-DVB, 20% de p-DVB), 44,95 g de EGDM y 3,675 g de AA al sistema disolvente y se agitó para obtener una solución transparente color vino rojo oscuro homogénea. Se añadieron 1,87 g de 2,2'-dimetil-2'-azodipropiononitrilo (Vazo® 64 producido por DuPont™) a la mezcla para iniciar la polimerización por radicales libres. El Vazo® 64 se agitó hasta que se disolvió. Se empaparon seis sustratos de Teklon HPIP de 27,94 cm x 40,64 cm (11 pulgadas x 16 pulgadas) y 20 μm en la solución durante 80 minutos. Los sustratos se intercalaron entre láminas de poliéster (Mylar) y se eliminaron las burbujas de aire de los sustratos empapados. El conjunto se enrolló sobre un tubo de PP hueco que tenía un diámetro de 3,048 cm (1,2 pulgadas). El conjunto enrollado se colocó en un recipiente hermético, se llenó con gas nitrógeno y se colocó verticalmente en un horno a 80°C durante 2 horas. Las membranas fabricadas se retiraron del conjunto y se empaparon en un cilindro graduado de vidrio de 1 litro que contenía una mezcla de isopropanol-agua. Las membranas se secaron en una campana durante la noche y luego se acondicionaron en NaCl 0,5 N (ac.). En la Tabla 5 se presentan la resistencia del área y la permeoselectividad de las membranas fabricadas.

Tabla 5: Datos sobre CEM basados en 2-SEM/DVB/EGDM/AA

Descripción	R (ohmios cm^2)	Permeoselectividad aparente %
CMX	2,91	105,3
Teklon HPIP 20 μm monocapa (Ejemplo 1)	1,70	104,7

Las membranas resultantes tenían una permeoselectividad aparente mejorada, eran más delgadas y tenían una resistencia del área más baja que la Astom CMX. La adición de ácido acrílico (AA) redujo significativamente la resistividad del área de las membranas resultantes. Según lo indicado por las propiedades electroquímicas mejoradas de las membranas resultantes, la adición de acrílico, que tiene un r_2/r_s de 0,54, a la mezcla de monómeros mejoró la reactividad de 2-SEM, lo que dio como resultado un producto más completamente copolimerizado.

Las membranas de intercambio de cationes basadas en 2-SEM se revistieron seguidamente con diversos

revestimientos hidrófobos para investigar el impacto del revestimiento en la reducción de la pérdida de agua.

Ejemplo 2

5 Se obtuvo un revestimiento hidrófobo diseñado para evitar el desarrollo de óxido en los clavos superficiales de Nanomate Technology Co., LTF en Kaohsiung, Taiwán. El revestimiento, Nanomate® 1800, contenía aproximadamente 70% de tetraetoxisilano (CAS # 78-10-4), aproximadamente 10% de 2-butoxietanol (CAS # 111-76-2) y aproximadamente 2% de ácido acrílico (CAS # 79-10-7).

Ejemplo 2A: Revestimiento diluido de NANOMATE® 8100

El revestimiento se calentó primero antes de aplicarse a las membranas. Se colocaron 6,88 g de revestimiento en un vial de 40 ml y se calentaron a 80°C durante 17 horas.

10 Se diluyeron 1,75 g del revestimiento curado con calor con 250 g de isopropanol y se vertió en un cilindro graduado de vidrio de 500 ml. Se empapó una membrana del Ejemplo 1 en la solución durante 30 minutos. La membrana húmeda se colgó a 100°C verticalmente durante 15,5 horas. La membrana se acondicionó en NaCl 0,5N.

Ejemplo 2B: Revestimiento de NANOMATE® 8100 diluido adicionalmente

15 La solución de revestimiento diluida del Ejemplo 2A se diluyó adicionalmente con otros 500 g de isopropanol. Se empapó una membrana del Ejemplo 1 en la solución durante 30 minutos. La membrana húmeda se colgó a 100°C verticalmente durante 15,5 horas. La membrana se acondicionó en NaCl 0,5N.

Ejemplo 2C: Recubrimiento de copolímero de base débil

20 Se investigaron seguidamente copolímeros de base débil por su capacidad para revestir membranas para reducir la pérdida de agua. Se obtuvo poli(2-vinilpiridina-co-estireno) en forma de polvo y se disolvió. Se colocaron 0,2205 g de polvo de copolímero en un vial de 40 ml y se añadió un sistema disolvente de 20,3045 g de metanol y 8,600 g de acetona. El vial se selló y se colocó a una temperatura superior a 80°C durante 210 minutos para disolver el polímero. Un lado de una membrana del Ejemplo 1 se cepilló con la solución de copolímero disuelto y se dejó secar al aire en una campana. La membrana se acondicionó luego en NaCl 0,5 N.

25 Se cortaron tres discos de cada una de las membranas revestidas de los Ejemplos 2A-2C y se midieron las propiedades electroquímicas de las membranas revestidas y se compararon con la Astom CMX. Los datos se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6:

Descripción	R (ohmios cm ²)	Permeoselectividad aparente %
Nanomate 8100 revestido con CEM # 1 (Ejemplo 2B)	4,40	106,3
Nanomate 8100 revestido con CEM # 2 (Ejemplo 2B)	3,78	106,3
Nanomate 8100 revestido con CEM # 3 (Ejemplo 2B)	4,12	106,4
Nanomate 8100 revestido con CEM #X (Ejemplo 2A)	4,11	106,6
Nanomate 8100 revestido con CEM #Y (Ejemplo 2A)	5,69	106,1
Nanomate 8100 revestido con CEM #Z (Ejemplo 2A')	4,95	106,6
Poli(esti-co-vinilpiridina) revestido con CEM #A (Ejemplo 2C)	3,00	104,9
Poli(esti-co-vinilpiridina) revestido con CEM #B (Ejemplo 2C)	2,00	104,4
Poli(esti-co-vinilpiridina) revestido con CEM #C (Ejemplo 2C)	2,13	105,1
Astom CMX	3,23	105,0

Ejemplo 3

30 Los discos de membrana del Ejemplo 2 se sometieron seguidamente a una prueba de pérdida de agua. Estos datos se presentan en la FIG. 3. Se usó una membrana de intercambio catiónico no revestida fabricada de acuerdo con el Ejemplo 1 como punto de referencia para comparar la eficacia del revestimiento. Se recogieron datos de pérdida de agua para membranas de los ejemplos 2A, 2A', 2B y 2C. Los revestimientos de los Ejemplos 2A-C redujeron la pérdida de agua osmótica. En el caso del Ejemplo 2A, la pérdida de agua se redujo aproximadamente en un 50% en

comparación con la membrana no revestida (Ejemplo 1) a aproximadamente 2300 kPa (23 bar) de presión osmótica diferencial. De manera similar, en el Ejemplo 2C, la pérdida de agua osmótica se redujo aproximadamente en un 35%. Los datos indicaron que tanto los revestimientos termoplásticos como los de base débil redujeron la pérdida de agua osmótica en comparación con los CEM no revestidos comparables. Las membranas revestidas de la presente invención pueden mejorar la eficiencia del proceso de las aplicaciones de separación electroquímica.

5

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de intercambio iónico, que comprende:
 - un sustrato microporoso polimérico;
 - una capa polimérica de transferencia de iones reticulada sobre el sustrato; y
- 5 un revestimiento hidrófobo sobre el polímero de transferencia de iones reticulado, comprendiendo el revestimiento hidrófobo al menos uno de un copolímero de base débil y un compuesto de organosilicato.
2. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 1, donde la membrana comprende un grosor total de 20 μm a 255 μm y donde el polímero de transferencia de iones reticulado es un polímero de transferencia de cationes reticulado.
- 10 3. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 1, donde la membrana comprende un grosor total de 20 μm a 255 μm y donde el sustrato microporoso comprende polipropileno, polietileno de alto peso molecular, polietileno de peso molecular ultra alto o poli(fluoruro de vinilideno).
4. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 2, donde el polímero de transferencia de iones reticulado comprende el producto de polimerización de metacrilato de 2-sulfoetilo y un monómero reticulante.
- 15 5. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 4, donde el monómero reticulante comprende al menos uno de dimetacrilato de etilenglicol, m-divinilbenceno y una mezcla de m-divinilbenceno y p-divinilbenceno.
6. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 2, donde el polímero de transferencia de iones reticulado comprende el producto de polimerización de metacrilato de 2-sulfoetilo, un monómero de bajo valor de r_2/r_s y un monómero reticulante.
- 20 7. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 6, donde el monómero reticulante comprende al menos uno de dimetacrilato de etilenglicol, m-divinilbenceno y una mezcla de m-divinilbenceno y p-divinilbenceno.
8. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 6, donde el monómero de bajo valor de r_2/r_s tiene un valor de r_2/r_s de menos de 1,3.
9. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 6, donde el monómero de bajo valor de r_2/r_s es ácido acrílico o ácido metacrílico, metacrilato de glicidilo, metacrilato de metilo o estireno.
- 25 10. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 1, donde el copolímero de base débil comprende un copolímero termoplástico.
11. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 10, donde el copolímero termoplástico comprende poli(2-vinilpiridina-co-estireno).
- 30 12. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 1, donde el compuesto de organosilicato comprende tetraetoxisilano.
13. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 1, donde la membrana tiene una permeoselectividad aparente de más del 95% y la permeoselectividad se mide como se establece en la descripción.
14. La membrana de intercambio iónico de la reivindicación 1, donde la membrana tiene una resistividad de menos de 1,5 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ y la resistividad se mide como se establece en la descripción.
- 35 15. Un método para reducir la pérdida de agua en un dispositivo de separación electroquímica que comprende al menos una membrana de intercambio iónico, comprendiendo el método:
 - revestir la al menos una membrana de intercambio iónico con un copolímero de base débil hidrófobo o un compuesto de organosilicato hidrófobo; y
- 40 integrar la al menos una membrana de intercambio iónico revestida en el dispositivo de separación electroquímica.
16. El método de la reivindicación 15, donde el copolímero de base débil comprende un copolímero termoplástico.

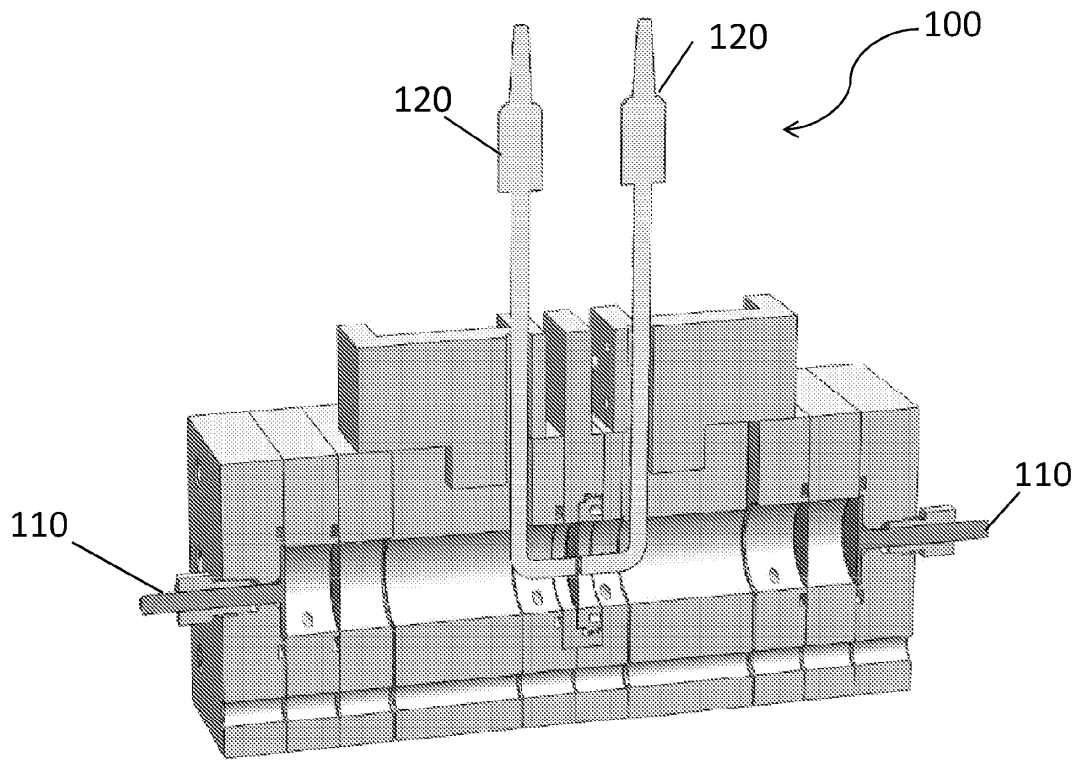


FIG. 1

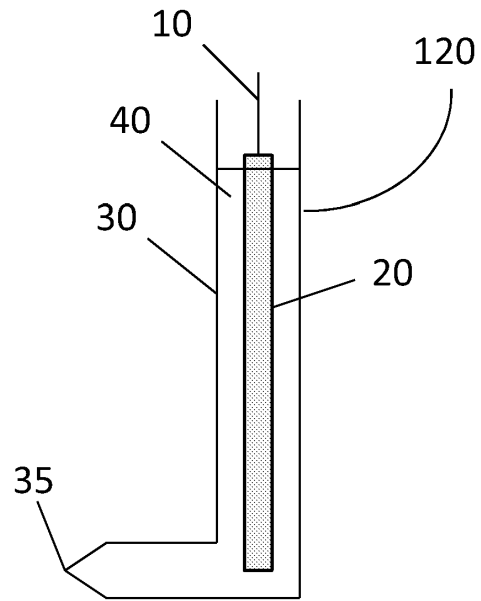


FIG. 2

Caudal osmótico frente a diferencia en la presión osmótica

Concentrado mantenido a 35000 ppm de NaCl

Diluido variaba de 1000 a 25000 ppm de NaCl

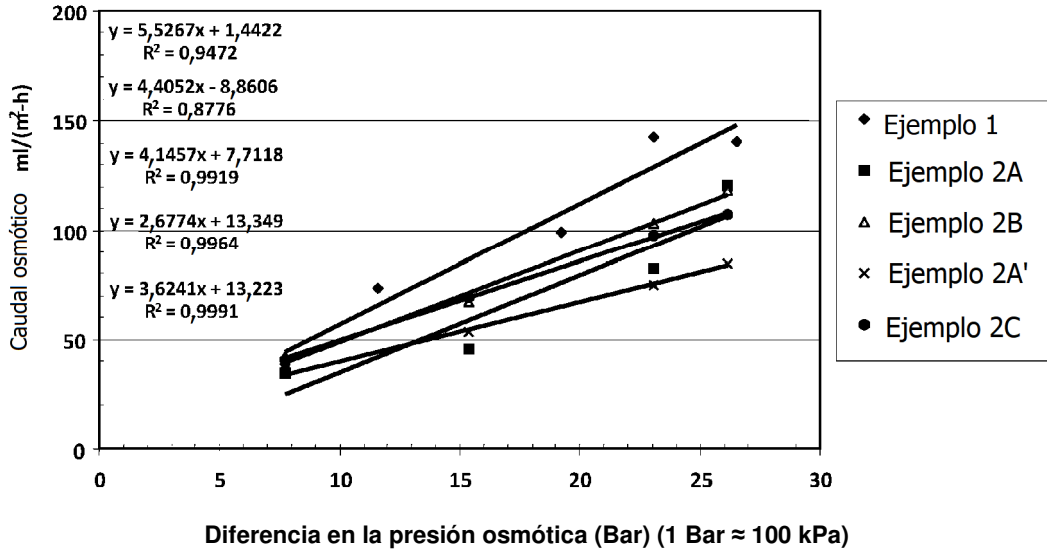


FIG. 3