



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 180 368**

⑫ Número de solicitud: **200000536**

⑮ Int. Cl. 7: **B01D 69/12**

**B01D 71/26**

**B01D 71/68**

**B01D 67/00**

⑫

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑬ Fecha de presentación: **06.03.2000**

⑦<sub>1</sub> Solicitante/s: **UNIVERSITAT AUTONOMA  
DE BARCELONA  
08193 Bellaterra, Barcelona, ES**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.02.2003**

⑦<sub>2</sub> Inventor/es: **Oleinikova, María;  
García Valls, Ricard;  
Valiente Malmagro, Manuel y  
Muñoz Tapia, María**

⑬ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**01.02.2003**

⑦<sub>4</sub> Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

⑮ Título: **Procedimiento para la obtención de membranas compuestas para el transporte de especies químicas.**

⑯ Resumen:

Procedimiento para la obtención de membranas compuestas para el transporte de especies químicas. Se obtiene un tipo de membranas que presentan una elevada estabilidad en el tiempo lo que las hace muy adecuadas para su uso a escala industrial, sin que la permeabilidad y la selectividad se vean afectadas en detrimento.

El procedimiento comprende: (i) seleccionar un soporte de material polimérico hidrofóbico o hidrofílico; (ii) preparar una solución acuosa que comprende uno de entre un monómero o un iniciador; (iii) preparar una solución orgánica que comprende de entre un iniciador o un monómero aquél que está ausente en la solución de la etapa (ii); y se caracteriza por: (iv) añadir un reactivo extractante a la solución preparada en la etapa (ii) o (iii); (v) sumergir dicho soporte en la solución que contiene dicho monómero y, a continuación, en la solución que contiene dicho iniciador, o viceversa; y (vi) someter a tratamiento térmico dicho soporte que lleva impregnado ambas soluciones para completar la polimerización de dicho monómero.

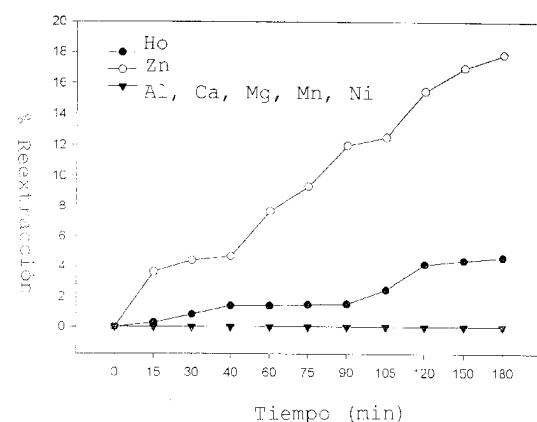


FIG 3

ES 2 180 368 A1

## DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de membranas compuestas para el transporte de especies químicas.

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de membranas compuestas para el transporte de especies químicas. Con el procedimiento de la invención se obtiene un tipo de membranas que presentan una elevada estabilidad en el tiempo lo que las hace muy adecuadas para su uso a escala industrial, sin que la permeabilidad y la selectividad se vean afectadas en detrimento.

### Antecedentes de la invención

La separación selectiva de diferentes metales de los afluentes hidrometalúrgicos ha crecido en importancia en las últimas décadas. Las propiedades de extracción de un amplio espectro de compuestos selectivos de metales se han descrito en numerosas publicaciones. El comportamiento de dichos compuestos selectivos, también conocidos por extractantes, se ha estudiado en diferentes procedimientos que utilizan membranas líquidas de emulsión (ELM) y membranas líquidas soportadas (SLM). En las últimas, el extractante se denomina reactivo extractante.

El periodo de vida limitado debido a la pérdida de la fase líquida de los poros de la membrana de soporte es la razón más importante del porqué las membranas líquidas soportadas no se han introducido todavía en los procesos de separación industriales. En un sistema con elevada actividad de la interfase, la pérdida de la fase líquida se ve favorecida por la formación de gotas de emulsión de la fase líquida en las fases acuosas, por las diferencias de presión entre la membrana líquida soportada o por el mojado progresivo de los poros por las fases acuosas.

El carácter lipofílico del reactivo extractante y la actividad de superficie, junto con su solubilidad en el disolvente de la membrana influyen en la estabilidad de la membrana líquida soportada. A mayor actividad de superficie del reactivo extractante menor estabilidad de la membrana.

Cuando la unión del reactivo extractante se realiza sobre un polímero o cuando el reactivo extractante está unido covalentemente en cadenas alifáticas (cadenas largas), puede disminuir la migración del reactivo extractante hacia las fases acuosas. Las desventajas de estas técnicas son la disminución del transporte debido al aumento de viscosidad en la fase de la membrana líquida y la solubilidad limitada de los reactivos extractantes modificados en el disolvente de la membrana.

La pérdida de la fase líquida puede reducirse mediante la aplicación de capas de estabilización sobre la superficie de las membranas líquidas soportadas. *Neplenbroek et al.* "Mechanism of supported liquid membrane degradation:emulsion formation" J. Membrane Sci., 67 (1992) 133, basados en la hipótesis de que esta pérdida pudiera atribuirse a la formación de una emulsión, aumentaron la densidad de las interfaces de las membranas líquidas soportadas utilizando un gel de cloruro de polivinilo reticulado. Estas capas prolongaban el tiempo de vida de las membranas

líquidas soportadas pero reduciendo significativamente el transporte. Sin embargo, la estabilidad de las membranas líquidas soportadas que contenían un reactivo extractante de iones selectivo como, por ejemplo, un ácido fosfórico no podía mejorarse con la adición de estas capas de PVC. Estas capas se hincharon con el líquido de la membrana. Sin embargo, con la utilización de estas capas no pudo evitarse la pérdida del reactivo sino tan solo reducirla.

Una segunda propuesta para estabilizar las membranas líquidas soportadas se basó en la aplicación de capas hidrofílicas en la superficie de la membrana de soporte. *Kemperman et al.* "Stabilization of supported liquid membranes by interfacial polymerization top layers", J. Membrane Sci., 138 (1998) 43, utilizaron la técnica de polimerización de interfase para estabilizar las membranas líquidas soportadas con una capa de poliamida delgada y densa. La estabilidad de estas membranas líquidas soportadas compuestas aumentó significativamente sin reducir el transporte. Sin embargo, estas capas de poliamida son solamente permeables a iones pequeños, tal como el nitrato, pero impermeables a iones grandes como iones de metales pesados.

Por lo tanto, estas capas de poliamida no son adecuadas para la estabilización de las membranas líquidas soportadas que transportan iones metálicos tales como Cu, Zn o iones de metales de tierras raras.

Además, debido al comportamiento químico bastante semejante de los lantánidos, no se ha encontrado todavía una membrana de transporte de especies químicas que permita separar o concentrar selectivamente dichos elementos.

Sorprendentemente, los autores de la presente invención han encontrado un procedimiento que permite obtener membranas compuestas para el transporte de especies químicas que presentan elevada selectividad y estabilidad en el tiempo sin reducir el transporte de las especies químicas.

### Descripción de la invención

El procedimiento de la presente invención para la obtención de una membrana compuesta para el transporte de especies químicas tiene por objeto obtener membranas que sean estables en el tiempo y adecuadas para el transporte de metales, sin que la permeabilidad y la selectividad se vean afectadas en detrimento. Las características de dichas membranas vienen determinadas por su procedimiento de obtención y para diferenciar dichas membranas de las conocidas en el estado de la técnica se han denominado en la presente memoria membranas compuestas activadas (ACM).

Las membranas compuestas activadas obtenidas con el procedimiento de la invención comprenden una membrana de soporte macroporoso polimérico y una capa de estabilización homogénea, conteniendo una u otra un reactivo extractante que permite el transporte de iones metálicos.

Es un objetivo del procedimiento de la invención obtener una membrana que presente elevada estabilidad en el tiempo.

Es otro objetivo de la presente invención la obtención de una membrana compuesta destinada al transporte de especies químicas, especialmente destinada al transporte de iones de metales pesados.

dos e iones de metales de tierras raras. Así, por ejemplo, con la membrana obtenida según el procedimiento de la invención se puede llevar a cabo el transporte de iones de metales tales como Cu, Zn e iones de metales de tierras raras. Además, con las membranas obtenidas de acuerdo con el procedimiento de la invención pueden separarse o concentrarse selectivamente lantánidos.

Es otro objetivo del procedimiento de la invención la inmovilización de un reactivo extractante dentro de una membrana, de manera que la membrana obtenida no presente pérdida o lixiviación de dicho reactivo extractante.

Con el fin de obtener los objetivos de la invención, el procedimiento para la obtención de una membrana compuesta para el transporte de especies químicas comprende las etapas de:

- (i) seleccionar un soporte de material polimérico, hidrofóbico o hidrofílico;
- (ii) preparar una solución acuosa que comprende uno de entre un monómero o un iniciador;
- (iii) preparar una solución orgánica que comprende de entre un iniciador o un monómero aquél que está ausente en la solución de la etapa (ii); y se caracteriza por el hecho de:

(iv) añadir un reactivo extractante a la solución preparada en la etapa (ii) ó (iii);

(v) sumergir dicho soporte de material polimérico en la solución que contiene dicho monómero y, a continuación, en la solución que contiene dicho iniciador, o viceversa; y

(vi) someter a tratamiento térmico dicho soporte que lleva impregnado ambas soluciones para completar la polimerización de dicho monómero.

Sorprendente e inesperadamente, la polimerización del monómero con el iniciador tiene lugar a pesar de la adición de un reactivo extractante a las soluciones (ii) ó (iii).

Además, la adición del reactivo extractante en cualquiera de las soluciones (ii) ó (iii) permite obtener una membrana donde el reactivo está protegido de su posible pérdida o lixiviación. Dicho reactivo no se encuentra ni en una capa superficial de la membrana donde su pérdida sería más rápida ni en una zona profunda de la membrana lo que dificultaría el transporte de los iones metálicos.

Con el procedimiento de la invención se obtiene una membrana que presenta elevada estabilidad y selectividad, además de facilidad de transporte de iones, por lo que la membrana obtenida puede almacenarse en seco durante largos períodos de tiempo.

A diferencia de la técnica anterior donde el soporte se impregnaba directamente con el reactivo extractante antes de llevar a cabo la polimerización o donde una vez obtenida la membrana ésta se impregnaba del reactivo extractante, el procedimiento de la invención soluciona el problema de estabilidad mediante la adición del reactivo extractante a una de las dos soluciones de partida y, a continuación, se sumerge el soporte primero en una solución y después en la otra. De esta manera, las membranas obtenidas presentan mayor estabilidad aumentando al mismo tiempo la velocidad de transporte de las especies químicas.

Dicho reactivo extractante se selecciona de-

pendiendo de la afinidad por las especies químicas que se desean transportar a través de la membrana. La afinidad del tipo de reactivo extractante por la especie química que se deseé transportar, concentrar o separar es de fácil acceso para un experto en la materia.

Así, por ejemplo, dicho reactivo extractante puede seleccionarse entre un ácido organofosfórico tal como el ácido di(2-ethylhexil)fosfórico (DEHPA) para la separación del praseodimio (Pr) (véase figura 2) y el ácido di(2-ethylhexil)ditiofosfórico (DTPA) para la separación del cinc (Zn) (véase figura 3). Entre otros reactivos extractantes puede citarse un derivado carboxílico, un macrociclo u otras sustancias complejantes.

El tipo de soporte de material polimérico puede ser hidrofóbico o hidrofílico. La selección de uno u otro dependerá del tipo de disolvente orgánico, del monómero y del reactivo extractante utilizado. El tipo de soporte de material polimérico que ha dado mejores resultados se selecciona entre polisulfona, acetato de celulosa o poliolefinas.

Por tanto, el tipo de disolvente orgánico debe ser compatible con el tipo de soporte de material polimérico puesto que determinados disolventes orgánicos pueden atacar dicho soporte. Entre los disolventes orgánicos más utilizados puede destacarse: hexano, keroseno, ciclohexano o benceno.

Es importante destacar que en ningún momento se mezclan las soluciones (ii) y (iii), sino que es el soporte polimérico el que se sumerge, primero, en una solución y, después, en la otra de manera que la reacción de polimerización se inicia y tiene lugar sobre dicho soporte. Con el fin de completar la polimerización se lleva a cabo la última etapa del procedimiento (vi), es decir, un tratamiento térmico. Ventajosamente, la etapa (vi) del procedimiento se realiza a temperatura elevada, preferiblemente a una temperatura comprendida entre 40°C y 100°C, más preferiblemente entre 40°C y 80°C. Dicho tratamiento térmico tiene por objetivo completar o aumentar la polimerización del polímero denso o capa superior de la membrana.

En la presente invención, por monómero se entiende un precursor monomolecular del polímero. Entre los monómeros más utilizados pueden destacarse los de tipo amina, especialmente fenilendiamina. Cuando se utiliza la fenilendiamina, es preferible la adición de un tensioactivo como, por ejemplo, el dodecil sulfato de sodio a la solución que contiene dicho derivado de amina con el fin de evitar su posible oxidación.

La selección del iniciador depende de su reactividad con el monómero. Así, entre los más utilizados, puede citarse un cloruro de ácido o isocianato.

A continuación se describirán ocho realizaciones preferibles de la invención. En las cuatro primeras se ha utilizado un soporte hidrofóbico y en las cuatro restantes un soporte hidrofílico.

En una primera realización de la invención, el soporte de material polimérico seleccionado es hidrofóbico como, por ejemplo, polipropileno. Por un lado, se prepara una solución acuosa que comprende un derivado de amina a la que se añade un tensioactivo con el fin de evitar la posible oxi-

dación del derivado de amina y, por otro, una solución orgánica que comprende como iniciador un cloruro de ácido y hexano como disolvente. A continuación, un reactivo extractante soluble en solución orgánica como, por ejemplo, el ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA) se añade a la solución orgánica. Seguidamente, se sumerge el soporte hidrofóbico, primero, en la solución orgánica que contiene el iniciador junto con el reactivo extractante y, después, en la solución acuosa que comprende el derivado de amina. Finalmente, se procede al tratamiento térmico del soporte que lleva impregnado ambas soluciones con el fin de completar la polimerización sobre dicho soporte.

En una segunda realización de la invención, se selecciona el mismo soporte de material polimérico. Se prepara una solución acuosa que comprende un derivado de amina a la que se añade un tensioactivo con el fin de evitar su posible oxidación y una solución orgánica que comprende como iniciador un cloruro de ácido y hexano como disolvente. A continuación, un reactivo extractante soluble en solución orgánica como, por ejemplo, el ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico (DTPA) se añade a la solución orgánica. Se sumerge el soporte hidrofóbico, primero, en la solución acuosa que comprende el derivado de amina y, después, en la solución orgánica que contiene el iniciador junto con el reactivo extractante. Finalmente, se procede al tratamiento térmico del soporte que lleva impregnado ambas soluciones con el fin de completar la polimerización sobre el soporte.

Es importante que el iniciador o el monómero penetren en los poros del soporte, por lo que es preferible que si el soporte es de material hidrofóbico, primero, se sumerja en la solución orgánica y, a continuación, en la solución acuosa. Todavía más preferiblemente, que el monómero se añada en la solución orgánica y el iniciador a la solución acuosa, de manera que una vez el monómero ha penetrado en los poros del soporte se inicie la polimerización cuando el soporte se sumerja en la solución que comprende el iniciador y se complete al aplicar un tratamiento térmico.

En una tercera realización del procedimiento de la invención, el soporte de material polimérico es el mismo que en las dos realizaciones anteriores. Se preparan las soluciones de igual forma que en las realizaciones anteriores. A continuación, un reactivo extractante soluble en solución acuosa como, por ejemplo, 8-hidroxiquinolina se añade a la solución acuosa. Se sumerge el soporte hidrofóbico, primero, en la solución acuosa que comprende el derivado de amina junto con el reactivo extractante y, después, en la solución orgánica que contiene el iniciador. Finalmente, se procede al tratamiento térmico del soporte que lleva impregnado ambas soluciones con el fin de completar la polimerización sobre el soporte.

En una cuarta realización del procedimiento de la invención, se selecciona el mismo soporte y se prepara la solución acuosa y la solución orgánica al igual que en las realizaciones anteriores. A continuación, se añade la 8-hidroxiquinolina a la solución acuosa y se sumerge el soporte hidrofóbico, primero, en la solución

orgánica que comprende el iniciador y, después, en la solución acuosa que contiene el monómero junto con el reactivo extractante. Finalmente, se procede al tratamiento térmico del soporte que lleva impregnado ambas soluciones con el fin de completar la polimerización sobre el soporte.

Aunque es posible obtener una membrana que cumple con los requisitos objeto de la presente invención, es evidente que cuando se tiene un polímero hidrofóbico es preferible que éste se sumerja primero en la solución orgánica y después en la solución acuosa con el fin de evitar problemas de adherencia del polímero al soporte. Todavía más preferible, que el monómero se encuentre en la solución en la que primero se impregnará el soporte. De esta manera se consigue que el monómero penetre más fácilmente en los poros del soporte. Por lo tanto, las realizaciones primera y cuarta son todavía más preferibles.

En una quinta realización de la invención, el soporte de material polimérico seleccionado es hidrofílico como, por ejemplo, una polisulfona. Se prepara una solución acuosa que comprende un derivado de amina junto con un tensioactivo y una solución orgánica que comprende un cloruro de ácido como iniciador y hexano como disolvente. A continuación, se añade a la solución orgánica un reactivo extractante soluble en solución orgánica como, por ejemplo, el ácido di(2-ethylhexil)fosfórico, (DEHPA). Se sumerge el soporte hidrofílico, primero, en la solución orgánica y, después, en la solución acuosa. Finalmente, se procede al tratamiento térmico de la polisulfona que lleva impregnada ambas soluciones con el fin de completar la polimerización sobre dicho soporte.

En una sexta realización de la invención, el soporte de material polimérico seleccionado es hidrofílico como, por ejemplo, polisulfona. Se prepara una solución acuosa que comprende un derivado de amina junto con un tensioactivo y una solución orgánica que comprende un cloruro de ácido y hexano. A continuación, se añade a la solución orgánica un reactivo extractante como, por ejemplo, el ácido di(2-ethylhexil)ditiofosfórico (DTPA). Se sumerge la polisulfona, primero, en la solución acuosa y, después, en la solución orgánica. Finalmente, se procede al tratamiento térmico de la polisulfona que lleva impregnadas ambas soluciones con el fin de completar la polimerización sobre el soporte.

Es importante que el iniciador o el monómero penetren en los poros del soporte por lo que es preferible que si el soporte es de material hidrofílico se sumerja primero en la solución acuosa y, a continuación, en la solución orgánica. Todavía más preferiblemente, primero sumergir el soporte en la solución que contiene el monómero y, después, en la solución que contiene el iniciador una vez el monómero ha penetrado en los poros del soporte.

En una séptima realización del procedimiento de la invención, el soporte de material polimérico seleccionado es el mismo que en las dos realizaciones anteriores. Se prepara una solución acuosa y una solución orgánica de igual forma que en las dos realizaciones anteriores. A continuación, un reactivo extractante soluble en solución acuosa

como, por ejemplo, 8-hidroxiquinolina se añade a la solución acuosa. Se sumerge la polisulfona, primero, en la solución acuosa y, después, en la solución orgánica. Finalmente, se procede al tratamiento térmico de la polisulfona que lleva impregnada ambas soluciones con el fin de completar la polimerización sobre el soporte.

En una octava realización se selecciona el mismo soporte hidrofílico. Se prepara la solución acuosa y la solución orgánica de igual forma que en las tres realizaciones anteriores. A continuación, un reactivo extractante soluble en solución acuosa como, por ejemplo, 8-hidroxiquinolina, se añade a la solución acuosa. Se sumerge el soporte hidrofílico, primero, en la solución orgánica y, después, en la solución acuosa. Finalmente, se procede al tratamiento térmico de la polisulfona que lleva impregnada ambas soluciones con el fin de completar la polimerización sobre el soporte.

Aunque es posible obtener una membrana que cumpla con los requisitos objeto de la presente invención, es evidente que cuando se tiene un polímero hidrofílico es preferible que éste se sumerja primero en la solución acuosa y después en la solución orgánica con el fin de evitar problemas de adherencia del polímero al soporte. Todavía más preferible, que el monómero se encuentre en la solución en la que primero se impregnará el soporte. De esta manera se consigue que el monómero penetre más fácilmente en los poros del soporte. Por lo tanto, las realizaciones sexta y séptima son todavía más preferibles.

#### Descripción de las figuras

Las figuras 1-3 muestran las propiedades de transporte de la membrana obtenida de acuerdo con el procedimiento de la invención.

La figura 1 muestra los resultados obtenidos de acuerdo con el comportamiento de la membrana preparada con una solución de DTPA 500 mM en ciclos secuenciales de concentración de Nd. La solución de alimentación en todos los experimentos llevados a cabo contenía 10 ppm de Nd a pH=2,5. Como puede verse, las pendientes de todos los valores de  $-\ln(C_i/C_o)$  - tiempo (permabilidad, obtenida en siete ciclos secuenciales) respecto al número de ciclos de transporte son casi idénticas, lo que indica la elevada estabilidad de las propiedades de transporte de la membrana.

En la figura 2 se muestra la selectividad de la membrana obtenida con una solución de DTPA 250 mM para una mezcla de Pr y Ho. La solución de alimentación consistía en 10 ppm de cada ión metálico a pH=2,5, 2,2 M de ClNa (para evitar la presión osmótica del lado de la fase receptora) y la fase receptora con 2,2 M de HCl. Como puede verse, la membrana pone de manifiesto una selectividad suficientemente elevada para Ho, lo que permite la concentración de este componente de la mezcla de tierras raras en la fase receptora mientras que Pr está en su mayor parte retenido en la alimentación.

En la figura 3 se muestra la selectividad del reactivo extractante DTPA para iones de metales básicos. A un pH=2 en la fase de alimentación, el reactivo extractante DTPA no presenta selectividad para los iones de zinc. Por lo tanto, la membrana permite el transporte de estas especies

de metales, mientras que otros iones metálicos (Al, Ca, Mg, Mn, Ni) con valores suficientemente elevados de las constantes complejantes, quedan retenidos en la alimentación o en la parte de la membrana del sistema.

#### Determinación del contenido de reactivo extractante en la membrana

La cantidad de reactivo extractante, para el caso del ejemplo 1 de DEHPA, inmovilizado se evaluó mediante la extracción cuantitativa de éste de las membranas utilizando etanol (o hexano). Después de la concentración de la solución de etanol, la solución residual se disolvió en una solución acuosa de NaOH  $7,7 \cdot 10^{-3}$  M y la concentración total de DEHPA en la fase acuosa se determinó mediante el análisis de la concentración de fósforo total utilizando la técnica de "Inductively Coupled Plasma" (ICP) con un espectrómetro de emisión atómica modelo ARL 3410 provisto de una minilámpara. La línea de emisión utilizada era de 213,618 nm. Las curvas de calibración se prepararon a partir de disoluciones de  $H_3PO_4$  (Panreac P.A., Spain) *Li Ken-an, et al.* "Solvent Extr. Ion Exch.", 4 (1986) 739. La cantidad de reactivo extractante incorporada en la película delgada de poliamida tiene una dependencia directa y lineal con la concentración de reactivo extractante en la solución de prueba.

#### Caracterización visual

La textura de la superficie de las membranas obtenidas se examinó mediante la técnica de microscopía de barrido electrónica (SEM) utilizando un microscópio de barrido electrónico JSM-6300. Las muestras planas se pegaron con adhesivo sobre el soporte y se revistieron con una capa delgada de oro antes de realizar el examen. No se observaron defectos remarcables en las microfotografías obtenidas. Puede indicarse una distribución homogénea de las moléculas del reactivo extractante en la membrana que incluye los poros de la película de polisulfona. Siempre se observó un patrón de superficie ondulada a concentraciones bajas de reactivo extractante (0-50 mM) en la solución de prueba. Cuando se utilizaron concentraciones de reactivo extractante superiores (200 mM y más) no se observaron las características estructurales de la capa superior de la poliamida de la membrana.

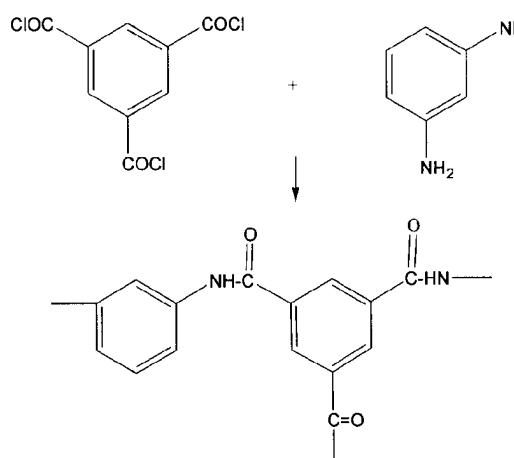
A continuación, se incluye a título ilustrativo ejemplos de las realizaciones preferidas del procedimiento según la presente invención. Queda comprendido igualmente dentro del objeto de la presente solicitud aquéllas variaciones que puedan ser obvias para un experto en la materia.

#### Ejemplos

##### Ejemplo 1 (primera realización)

Se utilizó una membrana comercial de polipropileno como material de soporte. A continuación, la capa de polipropileno del soporte se sumergió en una solución de hexano inmiscible en agua de cloruro de trimesilo (TMCl) (0,15%) que contenía ácido di-(2-ethylhexil) fosfórico (DEHPA) a diferentes concentraciones, de 25 a 1000 mM, seguido de la inmersión inmediata en una solución acuosa al 3% de 1,3-fenilendiamina que contenía 0,1% de dodecilsulfato de sodio. La solución en exceso se retiró lavando la superficie de la membrana con agua. Finalmente, la membrana que

contenía el ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA) se secó en un horno a 80°C durante 10 min.



#### Ejemplo 2 (cuarta realización)

Se utilizó una membrana comercial de polipropileno como material de soporte. A continuación, la capa de polipropileno del soporte se sumergió en una solución de hexano inmiscible en agua de cloruro de trimesilo (TMCl) (0,15 %) seguido de la inmersión inmediata en una solución acuosa al 3 % de 1,3-fenilendiamina que contenía 0,1 % de dodecilsulfato de sodio y 8-hidroxiquinoleína a diferentes concentraciones, de 25 a 1000 mM. La solución en exceso se retiró lavando la superficie de la membrana con agua. Finalmente, la membrana que contenía la 8-hidroxiquinoleína se secó en un horno a 80°C durante 10 min.

#### Ejemplo 3 (sexta realización)

Se preparó una solución de polisulfona de prueba mediante disolución de ésta en N,N-di-

metilformamida (15 % en peso) con agitación vigorosa durante 12-14 horas a 25°C. Se utilizó un material no-tejido para la obtención de membranas de polisulfona mediante la técnica de inversión de fases tal como se describe *M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology"*, Kluwer, Dordrecht, 1992. A continuación, la capa de polisulfona de soporte se sumergió en una solución acuosa al 3 % de 1,3-fenilendiamina que contenía 0,1 % de dodecilsulfato de sodio seguido de la inmersión inmediata en una solución de hexano inmiscible en agua de cloruro de trimesilo (TMCl) (0,15 %) que contenía ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA) a diferentes concentraciones, de 25 a 1000 mM. La solución en exceso se retiró lavando la superficie de la membrana con agua. Finalmente, la membrana que contenía el ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA) se secó en un horno a 80°C durante 10 min.

#### Ejemplo 4 (séptima realización)

Se preparó una solución de polisulfona de prueba mediante disolución de ésta en N,N-dimetilformamida (15 % en peso) con agitación vigorosa durante 12-14 horas a 25°C. Se utilizó un material no-tejido para la obtención de membranas de polisulfona mediante la técnica de inversión de fases tal como se describe *M. Mulder, "Basic Principles of Membrane Technology"*, Kluwer, Dordrecht, 1992. A continuación, la capa de polisulfona de soporte se sumergió en una solución acuosa al 3 % de 1,3-fenilendiamina que contenía 0,1 % de dodecilsulfato de sodio y 8-hidroxiquinoleína a diferentes concentraciones, de 25 a 1000 mM, seguido de la inmersión inmediata en una solución de hexano inmiscible en agua de cloruro de trimesilo (TMCl) (0,15 %). La solución en exceso se retiró lavando la superficie de la membrana con agua. Finalmente, la membrana que contenía la 8-hidroxiquinoleína se secó en un horno a 80°C durante 10 min.

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de una membrana compuesta para el transporte de especies químicas que comprende las etapas de:

(i) seleccionar un soporte de material polimérico hidrofóbico o hidrofilico;

(ii) preparar una solución acuosa que comprende uno de entre un monómero o un iniciador;

(iii) preparar una solución orgánica que comprende de entre un iniciador o un monómero aquél que está ausente en la solución de la etapa (ii); y se **caracteriza** por el hecho de:

(iv) añadir un reactivo extractante a la solución preparada en la etapa (ii) ó (iii);

(v) sumergir dicho soporte de material polimérico en la solución que contiene dicho monómero y, a continuación, en la solución que contiene dicho iniciador, o viceversa; y

(vi) someter a tratamiento térmico dicho soporte que lleva impregnado ambas soluciones para completar la polimerización de dicho monómero.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho reactivo extractante se añade a la solución (ii) ó (iii) más afín según su solubilidad.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que, siendo el soporte de material polimérico hidrofóbico, dicho soporte se sumerge primero en la solución orgánica y después en la solución acuosa.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que, siendo el soporte de material polimérico hidrofílico, dicho soporte se sumerge primero en la solución acuosa y después en la solución orgánica.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicha solución acuosa comprende un monómero y dicha solución orgánica comprende un iniciador.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho reactivo extractante se selecciona entre un ácido organofosfórico, un derivado carboxílico, un macrociclo o sustancias complejantes.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** por el hecho de que dicho reactivo extractante se selecciona entre el ácido di(2-etilhexil)fosfórico (DEHPA), el ácido di(2-etilhexil)ditiofosfórico (DTPA), 8-hidroxiquinolina.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho soporte de material polimérico se selecciona entre polisulfona, acetato de celulosa, polipropileno y pololefinas.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho disolvente orgánico se selecciona entre hexano, keroseno, ciclohexano y benceno.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho iniciador se selecciona entre un cloruro de ácido o isocianato.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que dicho monómero es un derivado de amina, preferiblemente fenilendiamina.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que la etapa (vi) se realiza a una temperatura seleccionada entre 40°C y 100°C, más preferiblemente entre 40°C y 80°C.

40

45

50

55

60

65

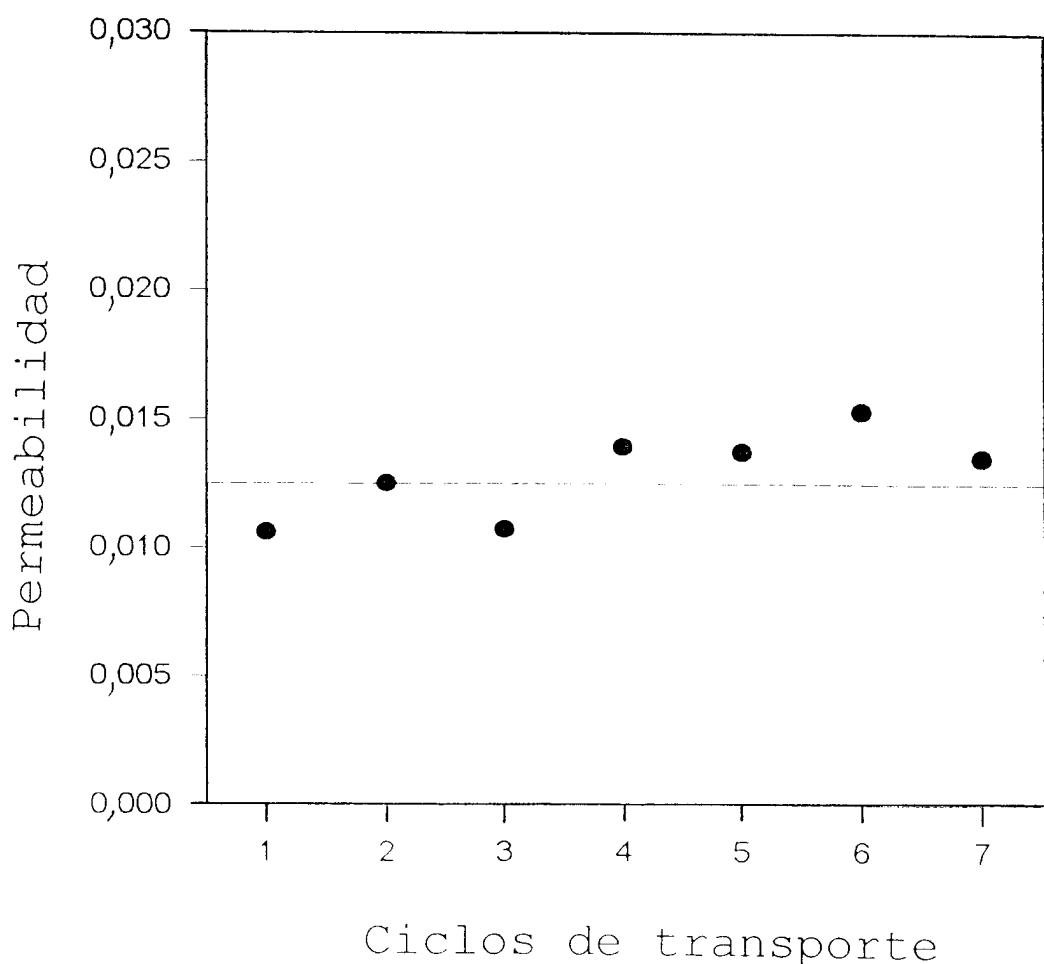


FIG 1

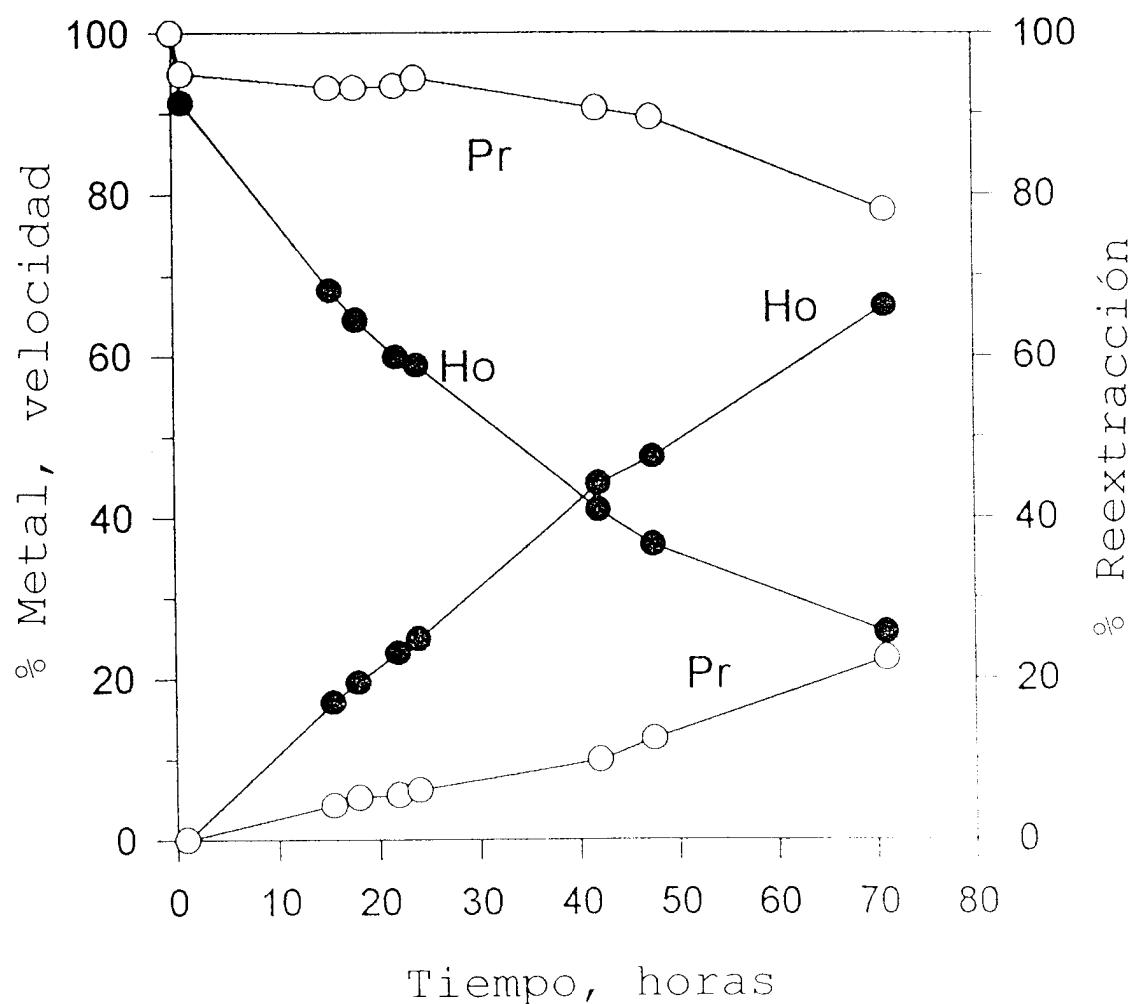


FIG 2

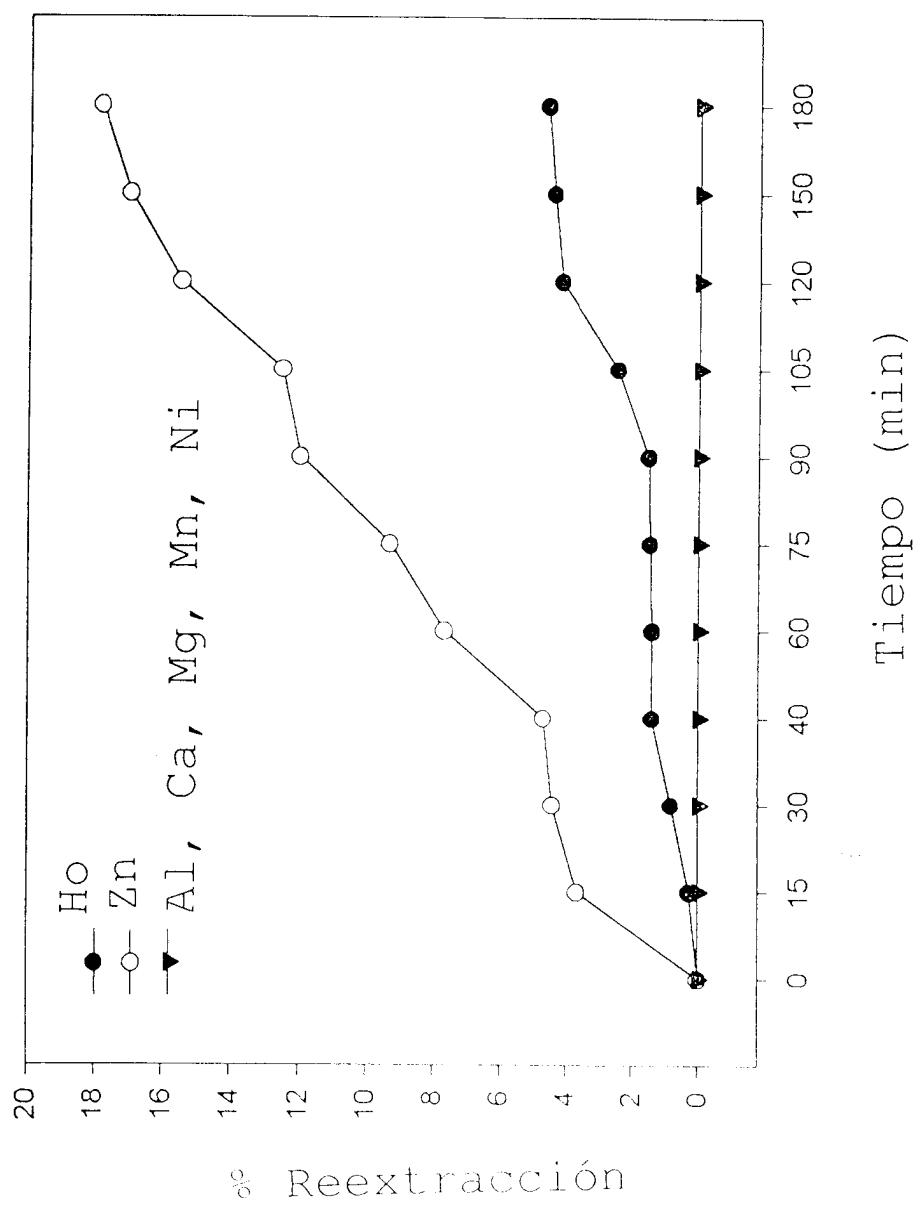
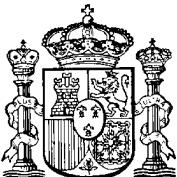


FIG 3



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

- (11) ES 2 180 368  
(21) N.º solicitud: 200000536  
(22) Fecha de presentación de la solicitud: 06.03.2000  
(32) Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: B01D 69/12, 71/26, 71/68, 67/00

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 460770 A (X-FLOW B V) 11.12.1991, reivindicaciones 9-14.	1-12
A	US 4618428 A (KIM) 21.10.1986	1-12
A	EP 911073 A (PALL CORP.) 28.04.1999, reivindicación 13.	1
A	BASE DE DATOS CAPLUS en STN, AN 1998:465282 & Journal Electroanal. Chem., Vol. 451, 1998, páginas 173-180. BENAVENTE et al. "Characterization of novel activated composite membranes". Resumen.	1-12

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

O: referido a divulgación no escrita

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

A: refleja el estado de la técnica

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

Fecha de realización del informe 17.12.2002	Examinador P. Fernández Fernández	Página 1/1
--	--------------------------------------	---------------