

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 829**

51 Int. Cl.:

B01D 71/26 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C02F 1/44 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.05.2018** **PCT/CN2018/087669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2019** **WO19210535**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2018** **E 18893321 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024** **EP 3789105**

54 Título: **Membrana porosa para el tratamiento de agua y método de preparación de la misma**

30 Prioridad:

04.05.2018 CN 201810418279

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

07.11.2024

73 Titular/es:

**SHANGHAI ENERGY NEW MATERIALS
TECHNOLOGY CO., LTD. (100.0%)
No. 155 Nanlu Road Pudong New District
Shanghai 201399, CN**

72 Inventor/es:

**CHENG, ALEX y
XIONG, LEI**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 985 829 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

Membrana porosa para el tratamiento de agua y método de preparación de la misma

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a tecnología de membranas porosas poliméricas, en particular a una membrana porosa para el tratamiento del agua y a un método para la preparación de la misma.

10 Antecedentes de la técnica

Las membranas porosas, como películas especiales que contienen una distribución de microporos, se utilizan generalmente para la filtración y purificación del aire, el tratamiento y purificación del agua, o como separadores especiales para baterías y similares. Las membranas porosas generalmente se preparan por tensión uniaxial, tensión bidireccional, o conversión de fase y otros métodos, y las membranas generalmente presentan orificios pasantes, formando membranas porosas. El mecanismo de filtración y adsorción de las membranas porosas puede ser explicado por la teoría de cribado: las partículas o moléculas agregadas con un tamaño de partícula menor que los poros de la membrana pueden pasar a través de estos poros, mientras que las partículas o moléculas agregadas con un tamaño de partícula igual al de los poros de la membrana podrían bloquear los poros de la membrana, y las partículas o moléculas agregadas con un tamaño de partícula mayor que los poros de la membrana resultan retenidas por el cuerpo de la membrana. Además, los iones cargados resultan adsorbidos y retenidos en la superficie de las membranas y en los poros de la membrana, y las partículas más pequeñas que el tamaño del poro forman una retención de puente en las aberturas de los poros, lo que también presenta un cierto efecto de retención. Por lo tanto, el tamaño del poro y la porosidad de una membrana porosa determinan directamente el efecto final de la filtración y la adsorción. Además, cuanto más delgada sea la membrana, mejor será la permeabilidad y mayor será la eficiencia de filtración y adsorción.

Con respecto a las películas porosas para el tratamiento del agua, se desea particularmente que sus superficies presenten buena hidrofiliidad para facilitar la humectación del agua en las superficies de las membranas y en el interior de los poros para mejorar la permeabilidad del agua. Con respecto a las membranas porosas convencionales para el tratamiento del agua, con el fin de mejorar su hidrofiliidad, habitualmente se aplican algunos recubrimientos hidrofílicos en las superficies de las membranas. Los recubrimientos hidrofílicos generalmente presentan un grosor pequeño, poseen una baja durabilidad y su procedimiento de aplicación es complicado, requiriendo un reemplazo frecuente, y por lo tanto, son de reducida durabilidad. Además, las membranas porosas recubiertas con recubrimientos hidrofílicos son más gruesas, presentan una baja uniformidad de la distribución del tamaño de poro, un tamaño de poro relativamente grande y un efecto hidrofílico reducido, por lo que se degrada el rendimiento de las membranas porosas.

Por lo tanto, se desea proponer una membrana porosa para el tratamiento del agua y un método de preparación de la misma, con el fin de superar la baja durabilidad y complicada preparación de las membranas porosas para el tratamiento del agua de la técnica anterior, a la vez que presente un grosor muy delgado, una buena distribución de tamaños de poro y buen tamaño de poro, y una buena hidrofiliidad. El documento n.º WO 2010/072233 da a conocer la preparación de membranas de polietileno hidrofílico, que comprende la utilización de un polímero hidrofílico en diferentes cantidades.

45 Descripción resumida de la invención

En vista de las deficiencias mencionadas de la técnica anterior, el objeto de la presente invención es proporcionar una membrana porosa para el tratamiento del agua y un método de preparación de la misma, que resuelva los problemas de baja durabilidad, complicado procedimiento de preparación, mayor grosor de membrana, gran tamaño de poro y reducida hidrofiliidad de las membranas porosas para el tratamiento del agua de la técnica

Para conseguir los objetivos anteriormente indicados y otros relacionados, la presente invención proporciona una membrana porosa para el tratamiento del agua, preparada utilizando el procedimiento actualmente reivindicado, que comprende:

un polietileno de alto peso molecular, un polímero soluble en agua y un antioxidante, en donde el polietileno de alto peso molecular presenta un peso molecular medio de entre $1,0 \times 10^5$ y $10,0 \times 10^6$, y una densidad de entre $0,940$ y $0,976 \text{ g/cm}^3$, en donde el peso del polímero soluble en agua es de 5 a 50 partes; el peso del antioxidante es de 0,1 a 10 partes, respecto a 100 partes en peso del polietileno de alto peso molecular.

La membrana porosa para el tratamiento de agua presenta un grosor de entre $5 \mu\text{m}$ y $30 \mu\text{m}$, un tamaño de poro de entre 10 nm y 100 nm , una porosidad de entre 20% y 60% , y un ángulo de contacto superficial de entre 30° y 95° .

El polímero soluble en agua es uno o varios seleccionados del grupo que consiste en carboximetil-almidón, acetato

de almidón, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, poliacrilamida, poliacrilamida hidrolizada, etilcelulosa, anhídrido polimaleico, ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico y óxido de polietileno.

El antioxidante es uno o más seleccionados del grupo que consiste en 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), dibutilhidroxitolueno, ésteres de fosfito, terc-butil hidroquinona, β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 2-terc-butil-6-metilfenol, N,N'-bis(β -naftil)p-fenilén-diamina, tioldipropionato de dilauro, fosfito de trinonilfenilo y fosfito de trifenilo.

La presente invención proporciona, además, un método para preparar una membrana porosa para el tratamiento del agua; la membrana porosa para el tratamiento del agua según la presente invención puede prepararse mediante método, el método según se define en las reivindicaciones adjuntas, que comprende:

1) mezclar un polietileno de alto peso molecular, un polímero soluble en agua, un agente formador de poros y un antioxidante, y someter a agitación uniforme para formar una mezcla, en donde el polietileno de alto peso molecular presenta un peso molecular medio de entre $1,0 \times 10^5$ y $10,0 \times 10^6$ y una densidad de entre 0,940 y 0,976 g/cm³, y el peso del polímero soluble en agua es de entre 5 y 30 partes; el peso del agente formador de poros es de entre 100 y 500 partes, y el peso del antioxidante es de entre 0,1 y 10 partes, respecto a 100 partes de polietileno de alto peso molecular.

2) Disolver el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el polímero soluble en agua en el agente formador de poros para formar una mezcla, y extruir la mezcla mediante un procedimiento de extrusión de doble tornillo.

3) Moldear la mezcla en una tira.

4) Extraer la tira para eliminar el agente formador de poros en la misma, estirar la tira formando una película, someter la película a una extracción secundaria, seguido de lavado.

5) Someter la película a termoestabilización y enrollado, obteniendo la membrana porosa para el tratamiento del agua.

Preferentemente, en la etapa 1), el polietileno de alto peso molecular, el polímero soluble en agua, el agente formador de poros y el antioxidante se añaden a un hervidor de mezcla y carga continuas, la mezcla y agitación uniforme a una velocidad de entre 45 y 55 rpm para formar una mezcla.

Preferentemente, en la etapa 2), el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el polímero soluble en agua se disuelven en el agente formador de poros a una temperatura de entre 170 °C y 230 °C para formar una mezcla, y después se extruye la mezcla continuamente a una velocidad de entre 150 y 250 rpm.

Preferentemente, en la etapa 3), la etapa de moldear la mezcla en una tira incluye: la mezcla extruida de la etapa 2) se introduce continuamente en una matriz de hendidura, y se extruye a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldea en una tira a una temperatura de entre 70 °C y 90 °C.

Preferentemente, en la etapa 4), la tira se extrae con diclorometano en forma de un extracto para eliminar el agente formador de poros de la misma, y la tira se estira mediante una máquina de estiramiento bidireccional a una temperatura de entre 115 °C y 125 °C para formar una película, y la película se somete a una extracción secundaria con diclorometano, y después se lava con agua desionizada.

Preferentemente, en la etapa 5), la película se termoestabiliza a una temperatura de entre 115 °C y 125 °C durante 15 a 20 min, y se enrolla a una velocidad de entre 20 y 50 m/min para obtener la membrana porosa para el tratamiento del agua.

El polímero soluble en agua es uno o varios seleccionados del grupo que consiste en carboximetil-almidón, acetato de almidón, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, poliacrilamida, poliacrilamida hidrolizada, etilcelulosa, anhídrido polimaleico, ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico y óxido de polietileno.

El agente formador de poros es uno o varios seleccionados del grupo que consiste en aceites minerales naturales, alcanos C₆₋₁₅, ácidos carboxílicos alifáticos C₈₋₁₅, alquil C₁₋₄-carboxilatos alifáticos C₈₋₁₅, alcanos C₂₋₆ halogenados, ftalatos, trimellitatos, adipatos, sebacatos, maleatos, benzoatos, aceites vegetales epoxidados, bencenosulfonamidas, fosfotriésteres, éteres de glicol, monoglicérido acetilado, ésteres de citrato y ciclohexán-1,2-dicarboxilato de diisononilo.

El antioxidante es uno o más seleccionados del grupo que consiste en 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), dibutilhidroxitolueno, ésteres de fosfito, terc-butilhidroquinona, β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 2-terc-butil-6-metilfenol, N,N'-bis(β -naftil)p-fenilén-diamina, tioldipropionato de dilauro, fosfito de trinonilfenilo y fosfito de trifenilo.

Preferentemente, el agente formador de poros presenta una viscosidad cinemática a 40 °C de entre 10 y 100 mm²/s, y un punto de ebullición inicial de 110 °C o superior.

Por lo tanto, la presente invención proporciona una membrana porosa para el tratamiento del agua preparada mediante

el método mencionado anteriormente. La membrana porosa para el tratamiento de agua presenta un grosor de entre 5 μm y 30 μm , un tamaño de poro de entre 10 nm y 100 nm, una porosidad de entre 20 % y 60 %, y un ángulo de contacto superficial de entre 30° y 95°.

- 5 Tal como se ha indicado anteriormente, la membrana porosa para el tratamiento del agua y el método de preparación de la misma según la presente invención presenta los siguientes efectos ventajosos:

1. La presente invención prepara una membrana porosa mediante la adición de un polímero soluble en agua, que puede reducir significativamente la complejidad del procedimiento para preparar la membrana porosa y reducir el

coste de fabricación.
2. La membrana porosa para el tratamiento del agua según la presente invención, mediante la mezcla directa de un polímero soluble en agua en la misma, no necesita aplicar un revestimiento hidrofílico, mejorando de esta manera significativamente la durabilidad de la membrana porosa y reduciendo el grosor de la membrana porosa; Además, la membrana porosa presenta un ángulo de contacto superficial reducido, mejorando significativamente la propiedad de hidrofiliidad, y la membrana porosa presenta un tamaño de poro pequeño y una buena distribución de tamaños de los poros, mejorando significativamente el efecto de adsorción y filtración; finalmente, la membrana porosa puede utilizarse en baterías, especialmente en baterías de ion litio, mejorando significativamente el rendimiento de las baterías de ion litio.

20 Descripción de las figuras.

La figura 1 es un diagrama de flujo de un método para preparar una membrana porosa para el tratamiento del agua según la presente invención.

25 Explicación de los números de referencia

Etapas S1~S5

30 Realizaciones

En referencia a la fig. 1. Cabe señalar que el diagrama proporcionado en el presente ejemplo es meramente ilustrativo del concepto básico de la presente invención de una manera esquemática, por lo tanto, los diagramas solo muestran los componentes relacionados con la presente invención, en lugar de dibujarse de acuerdo con el número, la forma y el tamaño de los componentes en la implementación real. La forma, el número y la proporción de cada componente pueden cambiarse aleatoriamente en la implementación real, y la disposición y la forma de los componentes pueden ser más complicadas.

La presente invención proporciona una membrana porosa para el tratamiento del agua, que comprende como mínimo: un polietileno de alto peso molecular, un polímero soluble en agua y un antioxidante; el polietileno de alto peso molecular presenta un peso molecular medio de entre $1,0 \times 10^5$ y $10,0 \times 10^6$, y una densidad de entre 0,940 y 0,976 g/cm³, en donde el peso del polímero soluble en agua es de entre 5 y 30 partes; el peso del antioxidante es de entre 0,1 y 10 partes, respecto a 100 partes en peso del polietileno de alto peso molecular.

Debe señalarse que el polietileno de alto peso molecular puede ser un solo polietileno de alto peso molecular o una mezcla de dos o más polietilenos de alto peso molecular. Por lo tanto, el peso molecular del polietileno o polietilenos de alto peso molecular se calcula como peso molecular medio.

Preferentemente, el polietileno de alto peso molecular presenta un peso molecular medio de entre $1,0 \times 10^5$ y $5,0 \times 10^6$, más preferentemente de entre $1,0 \times 10^5$ y $2,0 \times 10^6$.

Preferentemente, el polietileno de alto peso molecular presenta una densidad de entre 0,940 y 0,966 g/cm³, más preferentemente de entre 0,950 y 0,976 g/cm³.

Preferentemente, el peso del polímero soluble en agua es de entre 10 y 30 partes, el peso del agente formador de poros es de entre 200 y 500 partes, y el peso del antioxidante es de entre 0,5 y 8 partes, respecto a 100 partes del peso del polietileno de alto peso molecular.

Preferentemente, el peso del polímero soluble en agua es de entre 20 y 30 partes, el peso del agente formador de poros es de entre 200 y 400 partes, y el peso del antioxidante es de entre 1 y 6 partes, respecto a 100 partes del peso del polietileno de alto peso molecular.

La membrana porosa para el tratamiento de agua según la presente invención presenta un grosor de entre 5 μm y 30 μm , un tamaño de poro de entre 10 nm y 100 nm, una porosidad de entre 20 % y 60 %, y un ángulo de contacto superficial de entre 30° y 95°.

El polímero soluble en agua es uno o varios seleccionados del grupo que consiste en carboximetil-almidón, acetato

de almidón, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, poliacrilamida, poliacrilamida hidrolizada, etilcelulosa, anhídrido polimaleico, ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico y óxido de polietileno.

El antioxidante es uno o más seleccionados del grupo que consiste en 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), dibutilhidroxitolueno, ésteres de fosfito, terc-butilhidroquinona, β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 2-terc-butil-6-metilfenol, N,N'-bis(β -naftil)p-fenilén-diamina, tiodipropionato de dilaurilo, fosfito de trinonilfenilo y fosfito de trifenilo.

Tal como se muestra en la figura 1, la presente invención proporciona, además, un método para preparar una membrana porosa para el tratamiento del agua; la membrana porosa anteriormente mencionada para el tratamiento del agua puede prepararse mediante el método; el método es tal como se define en las reivindicaciones adjuntas y comprende:

S1: mezclar un polietileno de alto peso molecular, un polímero soluble en agua, un agente formador de poros y un antioxidante, y someter a agitación uniforme para formar una mezcla, en donde el polietileno de alto peso molecular presenta un peso molecular medio de entre $1,0 \times 10^5$ y $10,0 \times 10^6$ y una densidad de entre 0,940 y 0,976 g/cm³, y el peso del polímero soluble en agua es de entre 5 y 30 partes; el peso del agente formador de poros es de entre 100 y 500 partes, y el peso del antioxidante es de entre 0,1 y 10 partes, respecto a 100 partes de polietileno de alto peso molecular.

S2: disolver el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el polímero soluble en agua en el agente formador de poros a una determinada temperatura para formar una mezcla, y extruir la mezcla mediante un procedimiento de extrusión de doble tornillo.

S3: moldear la mezcla en una tira.

S4: extraer la tira para eliminar el agente formador de poros en la misma, estirar la tira formando una película, someter la película a una extracción secundaria, seguido de lavado.

S5: someter la membrana a etapas de termoestabilización y enrollado, obteniendo la membrana porosa para el tratamiento del agua.

A título de ejemplo, en la etapa S1, el polietileno de alto peso molecular, el polímero soluble en agua, el agente formador de poros y el antioxidante se añaden a un hervidor de mezcla y carga continuas, se mezclan y se someten a agitación uniforme a una velocidad de entre 45 y 55 rpm para formar una mezcla. Además, preferentemente, el peso del polímero soluble en agua es de entre 10 y 30 partes, el peso del agente formador de poros es de entre 200 y 500 partes, y el peso del antioxidante es de entre 0,5 y 8 partes, respecto a 100 partes del peso del polietileno de alto peso molecular. Más preferentemente, el peso del polímero soluble en agua es de entre 20 y 30 partes, el peso del agente formador de poros es de entre 200 y 400 partes, y el peso del antioxidante es de entre 1 y 6 partes, respecto a 100 partes del peso del polietileno de alto peso molecular.

A título de ejemplo, en la etapa S2, el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el polímero soluble en agua se disuelven en el agente formador de poros a una temperatura de entre 170 °C y 230 °C para formar una mezcla, y después se extruye la mezcla continuamente a una velocidad de entre 150 y 250 rpm.

A título de ejemplo, en la etapa S3, la etapa de moldear la mezcla en una tira incluye: la alimentación continua de la mezcla extruida de la etapa S2) en una matriz de hendidura, y la extrusión a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y el moldeo en una tira a una temperatura de entre 70 °C y 90 °C.

A título de ejemplo, en la etapa S4, la tira se extrae con diclorometano en forma de un extracto para eliminar el agente formador de poros de la misma, y la tira se estira mediante una máquina de estiramiento bidireccional a una temperatura de entre 115 °C y 125 °C para formar una película, y la película se somete a una extracción secundaria con diclorometano, y después se lava con agua desionizada.

A título de ejemplo, en la etapa S5, la película se termoestabiliza a una temperatura de entre 115 °C y 125 °C durante 15 a 20 min, y se enrolla a una velocidad de entre 20 y 50 m/min para obtener la membrana porosa para el tratamiento del agua.

El polímero soluble en agua es uno o varios seleccionados del grupo que consiste en carboximetil-almidón, acetato de almidón, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, poliacrilamida, poliacrilamida hidrolizada, etilcelulosa, anhídrido polimaleico, ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico y óxido de polietileno.

El agente formador de poros es uno o varios seleccionados del grupo que consiste en aceites minerales naturales, alcanos C₆₋₁₅, ácidos carboxílicos alifáticos C₈₋₁₅, alquil C₁₋₄-carboxilatos alifáticos C₈₋₁₅, alcanos C₂₋₆ halogenados, ftalatos, trimellitatos, adipatos, sebacatos, maleatos, benzoatos, aceites vegetales epoxidados, bencenosulfonamidas, fosfotriésteres, éteres de glicol, monoglicérido acetilado, ésteres de citrato y ciclohexán-1,2-dicarboxilato de diisononilo.

El antioxidante es uno o más seleccionados del grupo que consiste en 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), dibutilhidroxitolueno, ésteres de fosfito, terc-butilhidroquinona, β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-

octadecilo, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 2-terc-butil-6-metilfenol, N,N'-bis(β -naftil)p-fenilén-diamina, tiodipropionato de dilaurilo, fosfito de trinonilfenilo y fosfito de trifenilo.

Preferentemente, el agente formador de poros presenta una viscosidad cinemática a 40 °C de entre 10 y 100 mm²/s, y un punto de ebullición inicial de 110 °C o superior.

La membrana porosa para el tratamiento de agua según la presente invención también se puede utilizar en baterías de iones de litio, especialmente en baterías de iones de litio de potencia. La invención se ilustrará en mayor detalle posteriormente en combinación con ejemplos específicos.

Los métodos experimentales de los siguientes ejemplos, cuyas condiciones específicas no están indicadas, se llevan a cabo generalmente en condiciones convencionales o bajo las condiciones recomendadas por los fabricantes. Todos los porcentajes, relaciones, proporciones o partes son en peso, a menos que se especifique lo contrario. La unidad de porcentaje de peso-volumen en la presente invención es bien conocida por los expertos en la materia y, por ejemplo, se refiere al peso del soluto en 100 ml de solución. A menos que se defina lo contrario, todos los términos profesionales y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado tal como lo conocerá el experto en la materia. Además, cualesquiera métodos y materiales que sean similares o equivalentes a los descritos pueden emplearse en los métodos de la presente invención. Los métodos y materiales de implementación preferentes descritos en la presente memoria se proporcionan con fines meramente ilustrativos.

Los parámetros en las siguientes tablas de ejemplo se han medido mediante los siguientes métodos.

1. Grosor

El grosor se mide mediante un método de medición del grosor de la película y de la película de plástico según la norma GB/T6672-2001 utilizando el medidor de grosor de película Marr 1216 (Alemania).

2. Porosidad

La porosidad se mide utilizando el porómetro PMI AAQ-3K-A-1.

3. Tamaño de poro

El tamaño de poro se mide utilizando el porómetro PMI AAQ-3K-A-1.

4. Ángulo de contacto

Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "ángulo de contacto" se refiere al ángulo de contacto del agua o una solución acuosa con una capa de película y se mide con agua desionizada a temperatura ambiente utilizando un medidor de ángulo de contacto Kruss DSA25.

Ejemplo 1

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular promedio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante), 5 g de óxido de polietileno y 250 g de aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a una extrusora de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en un extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1

Grosor	12 μ m
Porosidad	48 %

(continuación)

Tamaño de poro	0,046 μm
Ángulo de contacto	95°

Ejemplo 2

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular medio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante), 10 g de óxido de polietileno y 250 g de aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a un extrusor de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en el extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 2:

Tabla 2

Grosor	12 μm
Porosidad	45 %
Tamaño de poro	0,047 μm
Ángulo de contacto	90°

Ejemplo 3

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular medio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante), 15 g de óxido de polietileno y 250 g de aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a un extrusor de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en el extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3

Grosor	12 μm
Porosidad	45 %
Tamaño de poro	0,045 μm
Ángulo de contacto	82°

Ejemplo 4

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular medio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante), 25 g de óxido de polietileno y 250 g de

aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a un extrusor de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en el extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 4:

Tabla 4

Grosor	12 µm
Porosidad	49 %
Tamaño de poro	0,050 µm
Ángulo de contacto	63°

Ejemplo 5

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular medio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante), 20 g de óxido de polietileno, 5 g de polivinilpirrolidona y 250 g de aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a un extrusor de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en el extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 5:

Tabla 5

Grosor	12 µm
Porosidad	50 %
Tamaño de poro	0,036 µm
Ángulo de contacto	62°

Ejemplo comparativo

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular medio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante) y 250 g de aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a un extrusor de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en el extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 6:

Tabla 6

Grosor	12 µm
Porosidad	49 %
Tamaño de poro	0,048 µm
Ángulo de contacto	112°

Ejemplo 6

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular medio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante), 30 g de óxido de polietileno y 250 g de aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a un extrusor de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en el extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 7:

Tabla 7

Grosor	12 µm
Porosidad	49 %
Tamaño de poro	0,046 µm
Ángulo de contacto	75°

Ejemplo 7 (de referencia)

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular medio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante), 40 g de óxido de polietileno y 250 g de aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a un extrusor de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en el extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 8:

Tabla 8

Grosor	12 μm
Porosidad	46 %
Tamaño de poro	0,048 μm
Ángulo de contacto	85°

Ejemplo 8 (de referencia)

Se añadieron 100 g de polietileno de alto peso molecular que presentaba una densidad de 0,957 g/cm³ y un peso molecular promedio de $5,0 \times 10^5$, 0,5 g de dibutilhidroxitolueno (un antioxidante), 50 g de óxido de polietileno y 250 g de aceite mineral a un hervidor de mezcla y carga continuas, y se sometieron a agitación a una velocidad de 50 rpm para mezclar las materias primas de manera uniforme.

La mezcla se añadió continuamente a un extrusor de doble tornillo, y el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el óxido de polietileno se disolvieron continuamente en el aceite mineral en el extrusor de doble tornillo a 180 °C, y extruyeron continuamente por el extrusor de doble tornillo a una velocidad de 200 rpm. Se introdujo continuamente la mezcla en una matriz de hendidura, y se extruyó a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y se moldeó en una tira a 80 °C.

La tira obtenida se introdujo en un tanque de extracción que contenía diclorometano para la extracción con el fin de extraer el aceite mineral de la tira. La tira extraída se alimentó en continuo a una máquina de estiramiento bidireccional a 120 °C y se estiró formando una película; después, el material de la película resultante se sometió a una extracción secundaria con diclorometano, y la película resultante se lavó con agua desionizada. A continuación, la película se termoestabilizó a 120 °C durante 15 min, y se enrolló a una velocidad de 20 m/min para obtener directamente una membrana porosa para el tratamiento del agua. Se sometieron a ensayo sus parámetros de rendimiento específicos, tal como se muestra en la Tabla 9:

Tabla 9

Grosor	12 μm
Porosidad	47 %
Tamaño de poro	0,048 μm
Ángulo de contacto	95°

Se puede observar a partir de los resultados experimentales anteriores que las membranas porosas obtenidas en los Ejemplos 1 a 8 a los que se añadió un polímero soluble en agua presentaban un ángulo de contacto significativamente menor que la membrana porosa obtenida en el Ejemplo comparativo; y dentro de un cierto intervalo de peso, cuando se incrementa la cantidad de polímero soluble en agua añadido, se rebaja adicionalmente el ángulo de contacto de la membrana porosa (ver los Ejemplos 1 a 5); además, cuando la cantidad añadida del polímero soluble en agua es de 25 partes en peso, se consigue el ángulo de contacto más bajo (ver los Ejemplos 4 y 5); estos resultados indican que la adición de un polímero soluble en agua puede mejorar significativamente la hidrofiliidad superficial de las membranas porosas. Además, puede observarse adicionalmente, en los Ejemplos 6 a 8, que cuando la cantidad de polímero soluble en agua añadido excede las 30 partes en peso, el ángulo de contacto de la membrana porosa comienza a incrementarse notablemente. Lo anterior indica que cuando se añade el polímero soluble en agua en una cantidad que excede un cierto intervalo, no resultará eficaz en términos de mejora de la hidrofiliidad.

Además, tal como se muestra en los Ejemplos 4 y 5, el peso del polímero soluble en agua añadido es el mismo, excepto que el Ejemplo 4 es un polímero soluble en agua de un solo componente, mientras que el Ejemplo 5 es una mezcla de polímeros solubles en agua de dos componentes. Los resultados indican que el uso sinérgico de dos polímeros solubles en agua diferentes puede reducir el tamaño de los poros al máximo, a la vez que garantiza un bajo ángulo de contacto en la superficie de la membrana porosa, lo que se relaciona con la formación de más puntos de interacción física entre los polímeros solubles en agua y el polietileno de alto peso molecular.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar una membrana porosa para el tratamiento del agua, en donde el método comprende por lo menos:

1) mezclar un polietileno de alto peso molecular, un polímero soluble en agua, un agente formador de poros y un antioxidante, y someter a agitación uniforme para formar una mezcla, en la que el polietileno de alto peso molecular presenta un peso molecular medio de entre $1,0 \times 10^5$ y $10,0 \times 10^6$ y una densidad de entre 0,940 y 0,976 g/cm³, y el peso del polímero soluble en agua es de entre 5 y 30 partes, el peso del agente formador de poros es de entre 100 y 500 partes, y el peso del antioxidante es de entre 0,1 y 10 partes, respecto a 100 partes en peso del polietileno de alto peso molecular, donde el polímero soluble en agua es uno o más seleccionados del grupo que consiste en carboximetilalmidón, acetato de almidón, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, poliacrilamida, poliacrilamida hidrolizada, etilcelulosa, anhídrido polimálico, ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, alcohol polivinílico y óxido de polietileno, y donde el agente formador de poros es uno o más seleccionados del grupo que consiste en aceites minerales naturales, alcanos C₆₋₁₅, ácidos carboxílicos alifáticos C₈₋₁₅, carboxilatos alifáticos C₈₋₁₅ de alquilo C₁₋₄, alcanos C₂₋₆ halogenados, ftalatos, trimelitos, adipatos, sebacatos, maleatos, benzoatos, aceites vegetales epoxidados, bencenosulfonamidas, fosfotriésteres, monoglicérido acetilado, ésteres de citrato y ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisononilo;

2) disolver el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el polímero soluble en agua en el agente formador de poros a una temperatura para formar una mezcla, y extruir la mezcla mediante un procedimiento de extrusión de doble tornillo;

3) moldear la mezcla en una tira;

4) extraer la tira para eliminar el agente formador de poros en la misma, estirar la tira formando una película, someter la película a una extracción secundaria, seguido de lavado;

5) someter la película a etapas de termoestabilización y enrollado, obteniendo la membrana porosa para el tratamiento del agua.

2. Método para preparar una membrana porosa para el tratamiento de agua según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 1), el polietileno de alto peso molecular, el polímero soluble en agua, el agente formador de poros y el antioxidante se añaden a un hervidor de mezcla y carga continuas, se mezclan y se someten a agitación uniforme a una velocidad de entre 45 y 55 rpm, formando la mezcla.

3. Método para preparar una membrana porosa para el tratamiento de agua según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 2), el polietileno de alto peso molecular, el antioxidante y el polímero soluble en agua se disuelven en el agente formador de poros a una temperatura de entre 170 °C y 230 °C para formar una mezcla, y después la mezcla se extruye continuamente a una velocidad de entre 150 y 250 rpm.

4. Método para preparar una membrana porosa para el tratamiento de agua según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 3), la etapa de moldeo de la mezcla en una tira incluye: la introducción continua de la mezcla extruida de la etapa 2) en una matriz de hendidura, y la extrusión a través de la matriz de hendidura a un rodillo de enfriamiento y el moldeo para formar una tira a una temperatura de entre 70 °C y 90 °C.

5. Método para preparar una membrana porosa para el tratamiento de agua según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 4), la tira se extrae con diclorometano en forma de un extracto para eliminar el agente formador de poros en la tira, y la tira se estira con una máquina de estiramiento bidireccional a una temperatura de entre 115 °C y 125 °C para formar una película, y la película se somete a una extracción secundaria con diclorometano, y se lava con agua desionizada.

6. Método para preparar una membrana porosa para el tratamiento de agua según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa 5), la película se termoestabiliza a una temperatura de entre 115 °C y 125 °C durante 15 a 20 min, y se enrolla a una velocidad de entre 20 y 50 m/min, obteniendo la membrana porosa para el tratamiento de agua.

7. Método para preparar una mezcla porosa para el tratamiento de agua según la reivindicación 1, caracterizado porque el antioxidante es uno o más seleccionados del grupo que consiste en 4,4-tiobis(6-terc-butil-m-cresol), dibutilhidroxitolueno, ésteres de fosfito, terc-butilhidroquinona, β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato de n-octadecilo, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-terc-butilfenil)butano, 2-terc-butil-6-metilfenol, N,N'-bis(β -naftil)p-fenilén-diamina, tiodipropionato de dilaurilo, fosfito de trinonilfenilo y fosfito de trifenilo.

8. Método para preparar una membrana porosa para el tratamiento de agua según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente formador de poros presenta una viscosidad cinemática a 40 °C de entre 10 y 100 mm²/s, y un punto de ebullición inicial de 110 °C o superior.

9. Membrana porosa para el tratamiento de agua obtenida mediante el método según la reivindicación 1, caracterizada porque la membrana porosa para el tratamiento de agua presenta un grosor de entre 5 y 30 μm , un tamaño de poro de entre 10 y 100 nm, una porosidad de entre 20 % y 60 %, y un ángulo de contacto superficial de entre 30° y 95°.

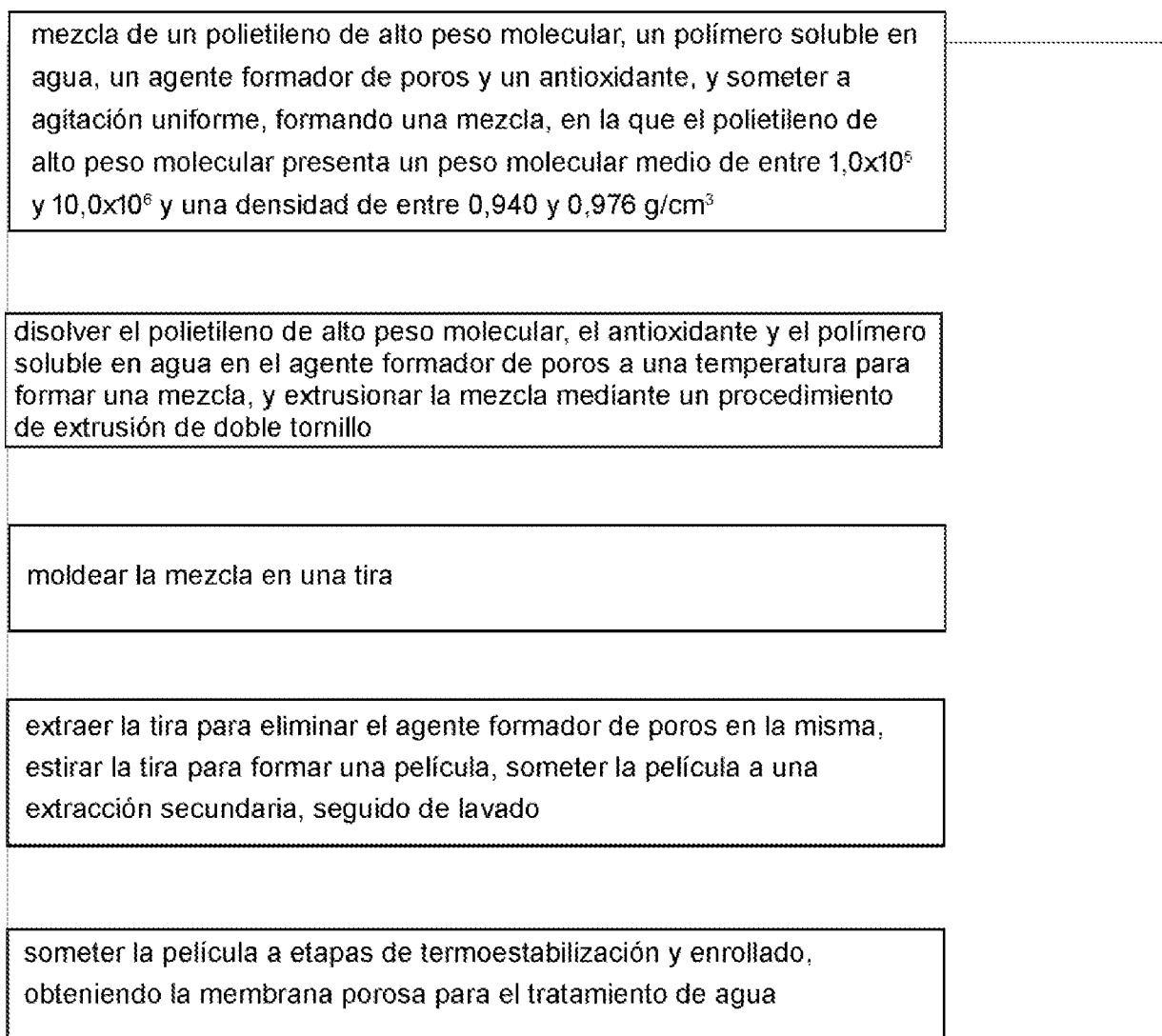


Fig. 1