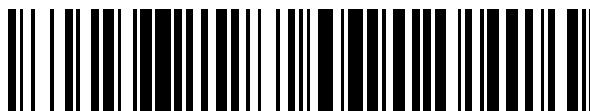


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 801**

51 Int. Cl.:

B01D 61/36 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
C09D 101/12 (2006.01)
C09D 171/10 (2006.01)
B01D 71/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2015** **PCT/CA2015/050557**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015** **WO15192238**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2015** **E 15809009 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019** **EP 3154667**

54 Título: **Membranas combinadas para transporte de vapor de agua y métodos para preparar las mismas**

30 Prioridad:

16.06.2014 US 201462012533 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.06.2020

73 Titular/es:

CORE ENERGY RECOVERY SOLUTIONS INC.
(100.0%)
1455 East Georgia Street
Vancouver, BC V5L 2A9, CA

72 Inventor/es:

HUIZING, RYAN NICHOLAS;
CHEN, HAO y
WONG, FRANKIE KIN BONG

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 801 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 combinadas para transporte de vapor de agua y métodos para preparar las mismas

Esta solicitud reivindica los beneficios de la Solicitud de patente provisional de EE. UU. N.º de serie 62/012 533 de Huizing et al., titulada SULFONATED POLYETHER ETHER KETONE COMPOSITE MEMBRANES FOR ENTHALPY EXCHANGE AND OTHER WATER VAPOR TRANSPORT APPLICATIONS, presentada el 16 de junio de 2014, cedida al cesionario de la presente invención, e incorporada en la presente memoria por esta referencia en su totalidad.

Campo

Esta solicitud está relacionada con membranas que son selectivamente permeables. Una aplicación particular para membranas según algunas realizaciones es para transporte de vapor de agua. Las membranas que dejan pasar selectivamente vapor de agua tienen aplicación, por ejemplo, en sistemas de ventilación con recuperación de energía ('ERV', del inglés *energy recovery ventilation*).

Antecedentes

En edificios generalmente es deseable proporcionar un intercambio de aire de manera que se expulse aire del interior del edificio y sea sustituido por aire renovado de fuera del edificio. En climas más fríos en los que el interior del edificio está mucho más caliente que el aire exterior ('aplicaciones de calentamiento') o en climas calientes en los que el interior del edificio está con aire acondicionado y está mucho más frío que el aire exterior ('aplicaciones de enfriamiento') hay un coste energético para esto. En aplicaciones de calentamiento el aire renovado es típicamente más frío y más seco que el aire dentro del edificio. Para calentar y humidificar el aire renovado se requiere energía.

En aplicaciones de enfriamiento el aire renovado es típicamente más caliente y más húmedo que el aire dentro del edificio. Para enfriar y deshumidificar el aire renovado se requiere energía. La cantidad de energía requerida para calentar y enfriar aplicaciones se puede reducir al transferir calor y humedad entre el aire saliente y el aire entrante. Esto se puede hacer usando un sistema de ERV que comprenda membranas que separan flujos de aire entrante y saliente. Las características de las membranas son un factor importante en las prestaciones de un sistema de ERV.

Idealmente una membrana en un sistema de ERV debe ser: impermeable a aire de manera que la membrana pueda mantener una separación efectiva de los flujos de aire entrantes y salientes; tener una alta conductividad térmica para transferencia de calor efectiva entre los flujos de aire entrantes y salientes; y proporcionar alto transporte de vapor de agua para transferencia eficaz de humedad entre los flujos de aire entrantes y salientes pero bloquear sustancialmente el paso de otros gases. Lograr estas características típicamente favorece el uso de membranas delgadas.

Además de lo anterior es deseable que las membranas sean suficientemente robustas para uso comercial, rentables de producir, y que cumplan con reglamentos aplicables. Al menos algunas jurisprudencias tienen reglamentos que están relacionados con la inflamabilidad de membranas usadas en sistemas de ERV. Por ejemplo, UL 94 es un estándar publicado por Underwriters Laboratories de los EE. UU. que está relacionado con la inflamabilidad de materiales plásticos para piezas en dispositivos y aparatos. UL 94 proporciona clasificaciones adicionales VTM-0, VTM-1, VTM-2 para películas delgadas. UL 723 es otro estándar publicado por Underwriters Laboratories que proporciona una prueba para características de quemado superficial de materiales de edificación.

Existe la necesidad de membranas adecuadas para aplicaciones de ERV y/u otras aplicaciones de transporte de vapor de agua que aborden algunas o todas estas cuestiones.

El documento WO 00/00268 A1 describe una gran variedad de membranas semipermeables que se pueden usar en ultrafiltración, nanofiltración, microfiltración y ósmosis inversa para lograr un alto nivel de separación de contaminantes solubles en agua y partículas de agua líquida, para purificar el agua. Las membranas pueden tener características antibacterianas.

El documento US 2010/108599 A1 describe una membrana de filtración que tiene un soporte tubular y una película de membrana polimérica sobre el soporte. El soporte tubular se compone de filamentos recogidos en hilos, que se recogen juntos en un tubo por trenzado. La película de membrana polimérica incluye tres zonas: (i) una zona interior sobre el soporte que tiene poros de macro-queda entre aproximadamente un tamaño de 40 y 200 micrómetros; (ii) una zona intermedia en la zona interior que tiene poros de macro-queda de tamaño entre aproximadamente 5 y 30 micrómetros; y (iii) un revestimiento en la zona intermedia que tienen poros de menos de 1 micrómetro.

Las densidades de poro de la película de membrana permiten alta interconectividad de poro permitiendo de ese modo transporte de líquido a través de la película de membrana. En otras palabras, la membrana de filtración es porosa y permeable a líquido, y se usa para filtrar materiales sobre la base de exclusión de tamaño al hacer pasar un líquido que contiene los materiales a través de la membrana.

El documento US 2013/233788 A1 describe membranas de filtrado que tienen una estructura de soporte recubierta con una capa de membrana polimérica. La estructura de soporte incluye poros o pasajes a través de la misma. La capa de membrana polimérica incluye un revestimiento integral sobre una región de soporte. El revestimiento tiene poros de un tamaño entre aproximadamente 10 nm y 1 micrómetro y definen el intervalo de filtración de la membrana.

Compendio

Esta invención tiene varios aspectos. Un aspecto proporciona una membrana que tiene permeabilidad mejorada a vapor de agua y selectividad mejorada para transporte de vapor de agua. Tales membranas pueden ser incorporadas en núcleos de ERV y sistemas de ERV. Otro aspecto proporciona núcleos de ERV y sistemas de ERV que incorporan tales membranas.

En algunas realizaciones, se proporcionan membranas de transporte de vapor de agua. Las membranas incluyen un sustrato y una capa selectiva impermeable a aire que recubre sobre una primera superficie del sustrato, la capa selectiva incluye al menos un derivado de celulosa y al menos una poliariletercetona sulfonada. En algunas realizaciones, la poliariletercetona sulfonada es en forma de catión.

En algunas realizaciones, el derivado de celulosa es acetato de celulosa (CA) y la poliariletercetona sulfonada es polieteretercetona sulfonada (sPEEK) y la capa selectiva incluye sPEEK y CA en una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de aproximadamente 7:3 a aproximadamente 2:3.

Otro aspecto de la invención proporciona métodos para hacer membranas de transporte de vapor de agua para aplicaciones de ERV o para otras aplicaciones en las que se requiere transporte de vapor de agua.

En algunas realizaciones, los métodos incluyen aplicar una dispersión o solución de recubrimiento a una primera superficie de un sustrato y permitir que la solución de recubrimiento se seque para formar una capa selectiva impermeable a aire sobre la primera superficie del sustrato, la solución de recubrimiento incluye al menos un derivado de celulosa y al menos una poliariletercetona sulfonada. En algunas realizaciones, la poliariletercetona sulfonada es en forma de catión.

En algunas realizaciones, el derivado de celulosa es CA y la poliariletercetona sulfonada es sPEEK y la dispersión o solución de recubrimiento incluye sPEEK y CA en una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de aproximadamente 7:3 a aproximadamente 2:3.

Aspectos adicionales y ejemplos de realizaciones se ilustran en los dibujos adjuntos y/o se describen en la siguiente descripción.

Breve descripción de los dibujos

Los dibujos adjuntos ilustran ejemplos de realizaciones no limitativos de la invención.

La figura 1A es una ilustración esquemática que muestra una membrana según un ejemplo de realización.

La figura 1B es una ilustración esquemática que muestra una membrana según un ejemplo de realización.

La figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra métodos para hacer membranas según algunas realizaciones.

La figura 3 es una imagen de la superficie de una película de muestra según un ejemplo de realización.

La figura 4 es una imagen en sección transversal de una película de muestra según un ejemplo de realización.

La figura 5 es una imagen de la superficie de una membrana de muestra según un ejemplo de realización.

La figura 6 es una imagen de la superficie de una película de muestra según un ejemplo de realización.

La figura 7 muestra una imagen de la superficie de una membrana de muestra según un ejemplo de realización.

La figura 8 muestra una imagen en sección transversal de una película de muestra según un ejemplo de realización.

La figura 9 muestra una imagen en sección transversal de una película de muestra según un ejemplo de realización.

La figura 10A es una curva que muestra el aumento de cruce de ácido acético de membranas de muestra como función de la humedad relativa.

La figura 10B es una curva que muestra el aumento de cruce de etanol de membranas de muestra como función de la humedad relativa.

La figura 11 es una gráfica que muestra la relación entre sorción de vapor de agua y humedad relativa de membranas de muestra.

La figura 12 es una gráfica que muestra la relación entre desorción de vapor de agua y humedad relativa de membranas de muestra.

La figura 13 es una ilustración esquemática que muestra un núcleo de ERV según un ejemplo de realización.

La figura 14 es una ilustración esquemática que muestra un núcleo de ERV en un sistema de ERV según un ejemplo de realización.

Descripción detallada

Por toda la siguiente descripción, se presentan detalles específicos a fin de proporcionar un entendimiento más exhaustivo de la invención. Sin embargo, la invención puede ponerse en práctica sin estos aspectos particulares. En otros casos, no se han mostrado o descrito en detalle elementos bien conocidos para evitar enturbiar innecesariamente la invención. Por consiguiente, la memoria descriptiva y los dibujos deben considerarse en un sentido ilustrativo, en lugar de restrictivo.

Lista de definiciones

Cruce de AA - permeabilidad a ácido acético.

Aproximadamente - significa cerca del valor indicado (es decir, dentro de +/- 20 % del valor indicado).

Contenido de acetilo - el porcentaje en peso (%) de grupos acetilo en acetato de celulosa.

Combinación - una mezcla de una sustancia con una o más de otras sustancias, en donde la sustancia y la una o más de otras sustancias se combinan sin reaccionar químicamente entre sí.

CA - acetato de celulosa. El acetato de celulosa es el éster de acetato de celulosa. El acetato de celulosa se deriva típicamente al originar de manera natural materiales de celulosa. El acetato de celulosa se puede hacer mediante acetilación de materiales de celulosa con ácido acético y anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico. El grado de acetilación típicamente va de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 60 % (% de contenido de acetilo).

CAB - butirato de acetato de celulosa.

CAP - propionato de acetato de celulosa.

Carga de recubrimiento o peso de recubrimiento - el peso base de una capa de película de polímero selectiva que recubre sobre un sustrato en g/m². Cuando el recubrimiento se aplica como película densa continua sobre una superficie de sustrato, el peso de recubrimiento es directamente proporcional al grosor del recubrimiento.

DMF - dimetilformamida.

DMSO - dimetil sulfóxido.

DP - proceso en seco.

DS - grado de sulfonación. Grado de sulfonación (DS) se refiere a la proporción de unidades de monómero de PEEK en el polímero que contienen grupos de ácido sulfónico (SO₃H) al número total de unidades de monómero de PEEK en el polímero. $DS = y / (x + y)$, donde x es el número total de unidades de monómero de PEEK en el polímero que no están sulfonadas e y es el número total de unidades de monómero de PEEK en el polímero que están sulfonadas. 100 % DS significa que cada unidad de monómero de PEEK en el polímero tiene un grupo de ácido sulfónico.

DP-PP - un sustrato de polipropileno poroso hecho mediante un proceso de estiramiento en seco.

EATR - proporción de transporte de aire de escape.

EC - celulosa de etilo.

EM - microscopía electrónica.

ERV - Ventilación con recuperación energética. La ventilación con recuperación energética se usa para proporcionar intercambio de aire en edificios. ERV trasfiere calor y humedad entre aire saliente y aire renovado entrante. ERV se realiza usando intercambiadores de calor aire-aire que trasfiere calor sensible y calor latente.

Núcleo de ERV - un intercambiador de calor y humedad ensamblado de capas o placas de membranas.

IEC - capacidad de intercambio iónico.

Microporoso - se refiere a un material que tiene poros con diámetros menores de aproximadamente 0,5 micrómetros.

M_N ca. - número de peso molecular promedio.

MW - peso molecular.

5 Na-sPEEK - la forma de ion de sodio de polieteretercetona sulfonada, en donde protones de grupo de ácido sulfónico son sustituidos por iones de sodio.

NMP - N-metil-2-pirrolidona.

10 PE - polietileno.

% (por ciento) de porosidad - una medida de la oquedad (es decir, espacios "vacíos" en un material), y es una fracción del volumen de oquedades sobre el volumen total de un material como porcentaje entre el 0 y el 100 %.

15 Permeancia - flujo normalizado por diferencial de presión de vapor ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) o GPU (unidades de permeancia de gas), donde $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$.

20 Permeabilidad - flujo normalizado por presión de vapor y grosor ($\text{mol-m m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$) o Barrer, donde $1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$.

PTFE - politetrafluoretileno.

25 PEEK - poli(oxi-1,4-fenileneoxi-1,4-fenilenecarbonil-1,4-fenileno). PEEK o 'polieteretercetona' es un polímero termoplástico en la familia de polímeros de poliariletercetona. PEEK está disponible comercialmente de diferentes fabricantes y en diversos pesos moleculares.

Porosidad - la oquedad total o volumen abierto de un material.

30 PP - polipropileno.

RH - humedad relativa.

35 Selectividad - la proporción de la permeancia o permeabilidad de una especie química sobre otra especie química a través de una membrana.

SEM - microscopía electrónica de barrido.

40 SMS - hilado-fundido-hilado. Una tela no tejida combinada que comprende dos capas de hilocohección combinadas con una capa extrudida soplada no tejida, conformados hasta un producto estratificado en donde la capa fundida se intercala entre las capas hilocoheccionadas.

45 Contenido de sólidos - en referencia a una solución o dispersión significa la cantidad de material seco que queda después de echar sustancialmente todo el solvente en la solución o dispersión (p. ej. mediante secado) dividido por el % en masa total de material y solvente en la solución o dispersión. Por ejemplo, si se aplican 100 miligramos de solución o dispersión a cierta área de un sustrato y, tras secado, queda una capa resultante de sólidos que pesan 10 mg sobre el sustrato entonces el 'contenido de sólidos' de la solución o dispersión original es $10 \text{ mg}/100 \text{ mg} = 10 \%$.

50 sPEEK - polieteretercetona sulfonada. La polieteretercetona sulfonada es un tipo modificado de PEEK, que está sulfonada. El grado de sulfonación de sPEEK está típicamente en el intervalo de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 100 %. Los polímeros de PEEK pueden ser sulfonados por diversos métodos para añadir grupos de ácido sulfónico a las cadenas de polímero. El cambio del DS en sPEEK provoca cambios en las propiedades de permeabilidad, sorción y solubilidad de solvente del polímero.

55 STP - temperatura y presión estándar (0 °C, 101.325 Pa).

THF - tetrahidrofurano.

60 VOC - compuestos orgánicos volátiles.

Porcentaje en peso - % en peso. Porcentaje en peso (% en peso.) se refiere a la proporción entre el % en masa de una sustancia (m_1) y el % en masa de una mezcla total (m_{tot}), definido como

$$\text{porcentaje en peso} = \frac{m_1}{m_{\text{tot}}} \times 100\%$$

WP - proceso húmedo.

5 WP-PE - un sustrato de polietileno poroso hecho mediante un proceso de formación y estiramiento en húmedo.

WVT - transporte de vapor de agua ($\text{kg/m}^2/\text{día}$ o $\text{mol/m}^2/\text{s}$).

10 WVTR - tasa de transporte de vapor de agua.

Estructura de membrana

La figura 1A muestra una membrana 10 según un ejemplo de realización. La membrana 10 comprende un sustrato poroso 12 y una capa selectiva 14 sobre una superficie 13 del sustrato 12. La membrana 10 es impermeable a aire y permeable a vapor de agua. Para aplicaciones de ERV, la membrana 10 es preferiblemente mucho más permeable a vapor de agua que lo es a otra especie química (p. ej. compuestos orgánicos volátiles). En algunas realizaciones, un sustrato poroso lleva capas de superficie delgada de una combinación de polímeros permeables a agua sobre una superficie del sustrato. Puesto que la membrana 10 está recubierta únicamente sobre un lado, puede haber una orientación preferida para la membrana en ciertas aplicaciones. Sin embargo, se pueden obtener membranas con propiedades y características de transporte de agua diferentes al aplicar capas selectivas a ambos lados del sustrato. En algunas realizaciones alternativas, un sustrato poroso lleva capas de superficie delgada de una combinación de polímeros permeables a agua en ambos lados del sustrato.

La permeancia de vapor de agua a través de la membrana 10 es afectada por la estructura de poro y el grosor del sustrato 12 así como la estructura, la composición y el grosor de la capa selectiva 14.

En algunas realizaciones, la membrana 10 tiene un grosor en el intervalo de 10 a 100 micrómetros, preferiblemente de 15 a 50 micrómetros. En algunas realizaciones, la membrana tiene un grosor menor de 300 micrómetros.

Capa selectiva

La capa selectiva 14 forma una capa sólida delgada pero continua y densa (es decir, sustancialmente libre de oquedades) en la superficie 13 del sustrato 12. La capa selectiva 14 actúa como barrera selectiva a aire y transporte de gas contaminante, pero permite el paso de agua y vapor de agua.

Para aplicaciones de WVT, preferiblemente la capa selectiva 14 es suficientemente flexible como para permitir manejo, plisado y procesamiento de la membrana 10 para formar núcleos de ERV u otros de tales dispositivos. Para tales aplicaciones, la membrana 10 opera típicamente en el intervalo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 100 °C.

La capa selectiva 14 comprende al menos un polímero de poliariletercetona sulfonada combinado con al menos un derivado de celulosa. El al menos un polímero de poliariletercetona sulfonada comprende polieteretercetona sulfonada (sPEEK) en algunas realizaciones. El al menos un derivado de celulosa puede comprender acetato de celulosa (CA), propionato de acetato de celulosa (CAP), butirato de acetato de celulosa (CAB), celulosa de etilo (EC), o combinaciones de los mismos, preferiblemente CA. En algunas realizaciones, la capa selectiva 14 comprende sPEEK combinada con CA.

En algunas realizaciones, la capa selectiva 14 puede comprender además aditivos deseables tales como uno o más de: retardadores de llama, desecantes adicionales, zeolitas, aditivos inorgánicos (tales como sílice, titanía, y lumina), plastificantes, agentes tensioactivos, sales desecantes y microbicidas.

En algunas realizaciones, el contenido de acetilo del derivado de celulosa está entre aproximadamente el 20 % y aproximadamente el 62 %, preferiblemente aproximadamente el 40 %. Para aplicaciones de WVT, el contenido de acetilo de CA puede estar entre aproximadamente el 20 % y aproximadamente el 62 %, preferiblemente aproximadamente el 40 %. En general, aumentar el contenido de acetilo de CA tiende a aumentar su resistencia a solvente y temperatura de transición vítrea mientras se disminuye su permeabilidad a vapor de agua. Así, se puede seleccionar el contenido de acetilo de CA de modo que la capa selectiva tenga buenas propiedades de transporte para aplicaciones de separación de vapor (es decir, una o más de las siguientes propiedades: alto WVT; bajo cruce de contaminantes; y compatibilidad con un solvente adecuado para solubilizar CA y el polímero de poliariletercetona sulfonada tal como sPEEK).

En algunas realizaciones, el M_N ca. promedio del derivado de celulosa es de aproximadamente 12.000 a aproximadamente 122.000. Para aplicaciones de WVT, el M_N ca. promedio de CA puede ser de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 122.000, preferiblemente aproximadamente 50.000.

En algunas realizaciones, el grado de sulfonación (DS) del polímero de poliariletercetona sulfonada, tal como sPEEK, está en el intervalo de aproximadamente el 23 % a aproximadamente el 100 %, preferiblemente de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 70 %. Para aplicaciones de WVT, el DS de sPEEK puede estar preferiblemente en el intervalo de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 70 %. Por debajo de aproximadamente el 60 % de DS, el polímero de sPEEK puede ser insoluble en soluciones de acetona/agua y metanol/agua. Por encima de aproximadamente el 70 % de DS, el polímero de sPEEK puede ser soluble en ambas soluciones de acetona/agua y metanol/agua, pero capas de película delgada por vaciado, densas (es decir, sustancialmente libre de oquedades), y libres de defectos en sustratos microporosos. Además, por encima de aproximadamente el 70 % de DS, en condiciones de humedad alta se puede aumentar el cruce de compuestos orgánicos volátiles (VOC). A muy alto DS, sPEEK puede ser soluble en agua.

En algunas realizaciones, el M_N ca. promedio de los polímeros de poliariletercetona sulfonada es de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 180.000. Para aplicaciones de WVT, el M_N ca. promedio de sPEEK puede ser de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 180.000.

En algunas realizaciones, los protones de los grupos de ácido sulfónico de la poliariletercetona sulfonada, tal como sPEEK, se intercambian por sodio, litio u otro catión como se describe en otra parte en esta memoria.

La capa selectiva 14 se puede seleccionar para tener la capacidad para transportar vapor de agua así como condensado en forma de agua líquida. El transporte de agua es impulsado por difusión a través de la capa selectiva 14 por un gradiente de concentración desde un lado húmedo de la membrana 10 a un lado seco de la membrana. El grosor de la capa selectiva 14 afecta a la tasa de transporte de agua a través de ella, de modo que una capa selectiva más gruesa tenderá a tener una menor tasa de transporte de agua. Así, es deseable reducir el grosor de la capa selectiva a fin de aumentar la tasa de transporte de agua sin comprometer indebidamente a la selectividad de la membrana (y la capacidad de la membrana para actuar como barrera a mezcla de gases).

En algunas realizaciones, la carga de recubrimiento de la capa selectiva 14 sobre el sustrato 12 está en el intervalo de aproximadamente $0,1 \text{ g/m}^2$ a aproximadamente 10 g/m^2 , preferiblemente en el intervalo de aproximadamente $0,5 \text{ g/m}^2$ a aproximadamente $2,5 \text{ g/m}^2$. En algunas realizaciones, la carga de la capa selectiva 14 sobre el sustrato 12 es menos de aproximadamente 5 g/m^2 .

En algunas realizaciones, el grosor de la capa selectiva 14 sobre el sustrato 12 está en el intervalo de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 10 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 0,5 micrómetro a aproximadamente 2 micrómetros, más preferiblemente de aproximadamente 0,75 micrómetros a aproximadamente 1,25 micrómetros. En algunas realizaciones, el grosor de la capa selectiva 14 sobre el sustrato 12 es menos de aproximadamente 5 micrómetros.

La selectividad de un material se refiere a la proporción de la permeancia o permeabilidad de una especie química sobre otra especie química a través de una membrana. Para aplicaciones de ERV, un aspecto importante de la selectividad de la membrana es la permeabilidad relativa de moléculas deseadas (es decir, vapor de agua) sobre compuestos no deseados (por ejemplo, dióxido de carbono, VOCs). Para usar en membranas de ERV son deseables polímeros con alta permeabilidad y alta selectividad para el vapor de agua. Sin embargo, materiales con alta permeabilidad para un compuesto a menudo también tienen alta permeabilidad para otros compuestos

(es decir, baja selectividad). Además, la presencia de humedad en la corriente de aire que está en contacto con la superficie recubierta de una membrana puede tener un efecto 'plastificante' cuando se absorbe vapor de agua en la película de polímero. Esto puede llevar a menor selectividad en condiciones de alta humedad. Es deseable reducir este efecto.

Al seleccionar apropiadamente la combinación de polímero de la capa selectiva se puede alterar la relación funcional entre permeabilidad a vapor de agua y selectividad. En algunas realizaciones, la permeancia a vapor de agua de membranas recubiertas de poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa es al menos aproximadamente 6.000 GPU, preferiblemente al menos aproximadamente 9.000 GPU a aproximadamente el 50 % de humedad relativa en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 25°C a aproximadamente 50°C y/o el cruce de AA (u otros VOC) de membranas recubiertas de poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa es menor de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 50 % de humedad relativa a aproximadamente 25°C , preferiblemente menos de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 70 % de humedad relativa a aproximadamente 25°C , más preferiblemente menos de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 70 % de humedad relativa a aproximadamente 25°C y menos de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 90 % de humedad relativa a aproximadamente 25°C , preferiblemente menos de aproximadamente el 6 % a aproximadamente el 90 % de humedad relativa a aproximadamente 25°C , más preferiblemente menos de aproximadamente el 3 % a aproximadamente el 90 % de humedad relativa a aproximadamente 25°C . La selectividad de vapor de agua sobre AA u otros VOC es mayor de aproximadamente 100 a aproximadamente el 30 % de humedad relativa a aproximadamente 25°C , mayor de aproximadamente 50 a aproximadamente el 50 % de humedad relativa a aproximadamente 25°C , mayor de aproximadamente 20 a aproximadamente el 70 % de humedad relativa a 25°C , y

mayor de aproximadamente 5 a aproximadamente el 90 % de humedad relativa a aproximadamente 25 °C.

El transporte de vapor de agua, permeancia y permeabilidad y/o la selectividad de la membrana pueden ser afectadas por uno o más de temperatura, humedad y grosor de la capa selectiva. Para tales membranas, a una temperatura dada más alta la humedad puede aumentar la permeabilidad a vapor de agua y bajar la humedad puede disminuir la permeabilidad a vapor de agua. La temperatura puede afectar a la permeabilidad de una membrana al cambiar la tasa de difusividad a través de la membrana o la sorción de vapor de agua u otra especie química hacia la membrana. La humedad relativa, presión de vapor o el potencial químico del agua en la membrana pueden afectar a una o más de la permeabilidad de la membrana a especie química y/o la selectividad de la membrana. En algunas realizaciones, cuando la temperatura es aproximadamente 25 °C y/o la RH es aproximadamente el 50 %, y/o el grosor de la capa selectiva es de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 2 micrómetros, preferiblemente aproximadamente de 0,75 micrómetros a aproximadamente 1,25 micrómetros, la permeancia de membranas recubiertas de poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa es de al menos aproximadamente 6.000 GPU a más de aproximadamente 15.000 GPU, y/o la selectividad de la membrana para vapor de agua sobre AA de membranas recubiertas de poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa es mayor de aproximadamente 20, preferiblemente mayor de 50, y/o el cruce de ácido acético (AA) es menor de aproximadamente el 1 %. A aproximadamente el 70 % de humedad relativa la selectividad de AA es mayor de aproximadamente 20 y el cruce de AA es preferiblemente menos de aproximadamente el 3 %.

Al seleccionar apropiadamente la combinación de polímero de la capa selectiva se puede alterar la relación funcional entre permeabilidad a vapor de agua y/o selectividad y temperatura y/o RH.

Como se describe en otra parte en esta memoria, comparadas con membranas recubiertas de sPEEK, membranas recubiertas con una combinación de sPEEK y CA demuestran una mejor alta selectividad de humedad (medida como menor cruce de ácido acético (cruce de AA) en aproximadamente el 90 % de RH) y comparable WVT. Además, como se describe en otra parte en esta memoria, comparadas con membranas recubiertas de sPEEK en el mismo grosor de la capa selectiva 14 sobre el sustrato 12, las membranas de sPEEK/CA demuestran reducciones significativas en AA y cruce de etanol a humedades más altas (es decir, aproximadamente del 50 % de RH a aproximadamente el 90 % de RH).

En algunas realizaciones, cuando la temperatura es aproximadamente 25 °C, y/o la RH es aproximadamente el 50 %, y/o el grosor de la capa selectiva de sPEEK/CA sobre el sustrato 12 está en el intervalo de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 2,5 micrómetros, la permeancia a vapor de agua de membranas recubiertas de sPEEK/CA está en el intervalo de aproximadamente 6.000 GPU a aproximadamente 15.000 GPU y/o el cruce de AA de membranas recubiertas de sPEEK/CA está en el intervalo de aproximadamente 0 % a aproximadamente 2 %. En algunas realizaciones, cuando la temperatura es aproximadamente 25 °C, y/o la RH es aproximadamente 90 %, y/o el grosor de la capa selectiva de sPEEK/CA sobre el sustrato 12 está en el intervalo de aproximadamente 0,5 micrómetros a aproximadamente 2,5 micrómetros, la permeancia a vapor de agua de membranas recubiertas de sPEEK/CA está en el intervalo de aproximadamente 6.000 GPU a aproximadamente 15.000 GPU y/o el cruce de AA de membranas recubiertas de sPEEK/CA es menos de aproximadamente el 6 %. La permeancia a vapor de agua es similar para ambas membranas de sPEEK y CA a aproximadamente 25 °C y aproximadamente 50 °C, pero la selectividad de la membrana de sPEEK/CA se mejora respecto a las membranas de sPEEK en condiciones de humedad relativa más alta.

Al seleccionar apropiadamente la combinación de polímero de la capa selectiva como se describe en otra parte en esta memoria, la tasa WVT (WVTR) aumenta cuando la capa selectiva se expone a RH más alta o a temperatura más alta a la misma RH.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, las capas selectivas de sPEEK/CA pueden comprender una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1, preferiblemente de aproximadamente 7:3 a aproximadamente 2:3 o ser formuladas de una dispersión o solución de recubrimiento de sPEEK/CA que comprende una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1, preferiblemente con una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 7:3, y/o un porcentaje de peso de sPEEK y CA en el intervalo de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferiblemente aproximadamente el 5 % en peso, en un solvente de acetona/agua o un solvente de acetona/agua/etanol, preferiblemente que comprende aproximadamente de 70/30 a aproximadamente 80/20 (peso/peso) de acetona/agua o aproximadamente 58/22/20 a aproximadamente 65/25/10 (peso/peso/peso) de acetona/agua/etanol.

La capa selectiva 14 puede tener cualquier combinación de las características anteriores.

Formulación de dispersión o solución de recubrimiento de capa selectiva

La capa selectiva 14 se puede aplicar directamente al sustrato 12 mediante un dispositivo de varilla de recubrimiento, troquel de ranura, o similar. En recubrimiento con varilla el grosor se puede controlar mediante la selección de la varilla, viscosidad de solución, así como el contenido de sólidos en la solución de recubrimiento. En

recubrimiento de troquel de ranura, el grosor se puede controlar mediante el tamaño de ranura, la tasa de bombeo de fluido, y contenido de sólidos de la solución. Métodos de aplicación adecuados incluyen recubrimiento por inmersión, varilla Mayer, recubrimiento de cuchilla sobre rodillo, huecogrado directo, huecogrado offset, recubrimiento por transferencia, troquel de ranura y recubrimiento por rociado. El sustrato recubierto húmedo se pasa entonces típicamente a través de un secador u horno para retirar el exceso de solvente y provocar que el recubrimiento se adhiera a la superficie de sustrato. El secado se puede lograr, por ejemplo, a través de secado por convección con aire calentado. La producción de estas membranas se puede completar en equipo de rodillo-rodillo en un proceso continuo, que permite fabricación de alto volumen y bajo coste.

La capa selectiva 14 se puede preparar aplicando una solución o dispersión que comprende una poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa a sustrato 12 como recubrimiento. El recubrimiento puede ser secado hasta que generalmente está libre de solvente en donde una capa selectiva de poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa cubre continuamente una superficie del sustrato.

Sistemas de solvente encontrados para disolver ambos sPEEK y CA incluyen, pero no se limitan a estos, acetona/agua, THF, THF/agua, NMP, NMP/agua, DMF, DMF/agua, DMSO, DMSO/agua, preferiblemente acetona/agua, acetona/agua/etanol, u otro sistema de solvente ternario. Se puede usar acetona/agua o acetona/agua/etanol para lograr capas selectivas de sPEEK/CA delgadas y libres de defectos sobre una superficie de sustrato.

En algunas realizaciones, las dispersiones o soluciones de recubrimiento de sPEEK/CA pueden comprender una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de aproximadamente 7:3 a aproximadamente 2:3, y/o un porcentaje de peso de sPEEK y CA en el intervalo de aproximadamente el 2,5 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferiblemente el 5 % en peso, y/o un solvente de acetona/agua, preferiblemente que comprende aproximadamente de 70/30 a aproximadamente 80/20 (peso/peso) de solvente de acetona/agua o acetona/agua/etanol, preferiblemente que comprende aproximadamente de 58/22/20 a aproximadamente 65/25/10 (peso/peso/peso) de acetona/agua/etanol u otro sistema de solvente ternario.

Las soluciones de acetona/agua de sPEEK/CA tienen un pH de aproximadamente menos de aproximadamente 1. Sin embargo, un pH ácido degrada el CA en solución por hidrólisis de ácido. Esta degradación continuará incluso después de secarse la solución de recubrimiento de sPEEK/CA debido a la presencia de ácido acético generado durante la hidrólisis del CA. Esta degradación puede tener un efecto sobre las prestaciones de transporte de vapor de agua y la vida útil de las membranas. Para eliminar sustancialmente la degradación de CA, se puede usar una forma de catión de sPEEK, en donde los protones de los grupos de ácido sulfónico de sPEEK se intercambian por iones de sodio, iones de litio, u otros cationes monovalentes (tales como iones de potasio) o cationes divalentes (tales como iones de calcio o iones de magnesio). Preferiblemente, se usan iones de sodio. La degradación del CA en soluciones de recubrimiento de sPEEK/CA y capas selectivas de sPEEK/CA se elimina sustancialmente al neutralizar/intercambiar sPEEK de esta manera. Además, las propiedades de WVT de capas selectivas de sPEEK/CA neutralizadas/intercambiadas se mantienen sustancialmente.

En algunas realizaciones, de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 100 % de los protones de grupo de ácido sulfónico de sPEEK se pueden intercambiar por sodio, litio u otro catión. Por ejemplo, los protones de los grupos de ácido sulfónico de sPEEK se pueden intercambiar por iones de sodio al añadir NaHCO_3 o NaOH por goteo a una solución de acetona/agua de una combinación de la sPEEK y el derivado de celulosa hasta que el pH de la solución está entre aproximadamente 5 y aproximadamente 6. En algunas realizaciones, el intercambio de protones por cationes se puede completar antes de añadir el polímero derivado de celulosa. Para el intercambio iónico se pueden usar sales sódicas distintas del NaHCO_3 (tales como Na_2CO_3). Como alternativa, sPEEK se puede tratar con exceso de solución de NaOH (tal como 0,1 M de NaOH), en la que el polímero se empapa en 0,1 M de solución de NaOH y se enjuaga con agua desionizada hasta que el pH de la solución de lavado es neutro (es decir, el pH es aproximadamente 7), y la Na-sPEEK resultante se lava con agua desionizada y se seca. El intercambio de protones también se puede completar tras recubrir el sustrato con sPEEK/CA y secarlo. En este caso, como fuente de cationes se podrían usar sales tales como NaCl o KCl . Los expertos en la técnica identificarán que los protones de grupo de ácido sulfónico de otras poliariletercetonas sulfonadas pueden ser sustituidos por cationes como se ha descrito anteriormente para sPEEK.

Sustrato

El sustrato 12 proporciona la mayoría del soporte mecánico y en gran medida determina las características de manejo de la membrana 10. Para aplicaciones de ERV, el sustrato 12 preferiblemente tiene las propiedades mecánicas requeridas para ser formado en un núcleo de ERV y ser integrado en un sistema de ERV. Estas propiedades pueden incluir uno o más de los siguientes: la capacidad de sostener un plisado o pliegue; la capacidad de ser termoformado; resistente a desgarrar; suficientemente rígido como para soportarse entre nervaduras u otros soportes sin deformación indebida; y la capacidad de ser soldado térmicamente, por vibración o ultrasónicamente. Estas propiedades pueden ser ventajosas cuando se maneja, se sella y/o se cohesiona la membrana 10 y/o se crean trayectorias de flujo desde la membrana 10 y/o sobre superficies de la membrana 10 cuando se ensambla un núcleo de ERV.

El sustrato 12 puede tener una porosidad alta. En algunas realizaciones, el sustrato 12 tiene una porosidad de al menos aproximadamente el 30 %, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 80 %) y/o es delgado (p. ej. tiene un grosor de menos de aproximadamente 250 micrómetros) y/o es hidrófobo.

Mayor porosidad y menor grosor del sustrato ayudan a disminuir la resistencia a agua y transporte de vapor de agua (WVT) a través de la parte de sustrato de la membrana. Se desea porosidad alta y grosor bajo con la restricción de que el sustrato debe proporcionar suficiente fortaleza mecánica para aguantar un manejo esperado sin daño. El tamaño de poro es preferiblemente solo tan pequeño suficientemente como para permitir que se forme un recubrimiento continuo del polímero sobre la superficie del sustrato.

En algunas realizaciones, el sustrato tiene uno o más de estos rasgos. Sustratos de realizaciones particulares tienen un grosor que es <250 micrómetros, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo de 5 a 40 micrómetros.

En algunas realizaciones, el tamaño de poro promedio del sustrato está en el intervalo de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 1000 nm en la dirección de anchura o de longitud, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 500 nm en la dirección de anchura o de longitud.

Sustratos adecuados pueden comprender capas nanofibrosas electrohiladas (soportadas en una capa de sustrato macroporoso). Las fibras se pueden electrohilar de soluciones de polímero y depositar sobre una capa portadora (tal como una no tejida). Con formulaciones de combinación de poliariletercetona sulfonada se puede recubrir o impregnar entonces la capa nanofibrosa usando métodos convencionales de recubrimiento (tales como huecograbado o recubrimiento de troquel de ranura). La figura 1B muestra una membrana 110 según un ejemplo de realización. La membrana 110 comprende una capa nanofibrosa electrohilada 115 soportada en una capa de sustrato macroporoso 112. Con una capa selectiva 114 se recubre sobre una superficie 113 de la capa nanofibrosa 115, y puede impregnar la capa nanofibrosa. La membrana 110 es impermeable a aire y permeable a vapor de agua. Como se describe en otra parte en esta memoria, la capa selectiva 114 puede comprender al menos una poliariletercetona sulfonada combinada con al menos un derivado de celulosa. Sustratos que comprenden capas nanofibrosas electrohiladas pueden ser impregnados o recubiertos superficialmente con combinaciones de poliariletercetona sulfonada, tales como sPEEK combinada con CA. Una ventaja de utilizar armazones nanofibrosos como base para fabricación de membranas es que con la capa selectiva 114 se puede recubrir sobre una gran variedad de capas de soporte, permitiendo la creación de materiales de membrana formables.

Sustratos adecuados pueden ser poliméricos, tales como una poliolefina (p. ej. polietileno (PE)) con desecante o aditivos de sílice tales como sílice o diversos rellenos inorgánicos (p. ej. óxidos de silicio, titanio, aluminio). En algunas realizaciones, los sustratos comprenden poliolefinas estiradas uniaxialmente o biaxialmente tales como polietileno (PE) o polipropileno (PP). Estas poliolefinas porosas se pueden suministrar como laminados multicapa de únicos polímeros (PE o PP) o de múltiples polímeros (PP/PE/PP, etc.) o como películas individuales de diferentes grosores. Otros sustratos adecuados incluyen politetrafluoretileno expandido (PTFE), sustratos porosos fibrosos de UHMWPE u otras películas de polímero rellenas-cargadas.

Sustratos adecuados se pueden hacer de un material de poliolefina microporoso. En algunas realizaciones, el sustrato de poliolefina microporoso puede ser producido mediante un proceso en seco o un proceso en mojado. Por ejemplo, en algunas realizaciones el sustrato comprende un separador de batería de polipropileno de proceso en seco (DP-PP, *dry-process polypropylene*). Tales separadores se usan, por ejemplo, en algunas baterías de iones de litio. Tales separadores están disponibles comercialmente y son razonablemente baratos en volúmenes comerciales.

En sustratos fabricados con proceso en mojado, una película de poliolefina cargada con plastificante se extrude como gel. El plastificante se extrae entonces con un solvente que deja una película de esqueleto de poliolefina con una estructura de poro abierto. La estructura de poro de la poliolefina puede ser entonces modificado aún más por estiramiento. En un proceso en seco, la poliolefina se extrude como masa derretida, alineando las laminillas de polímero; esta película de polímero es recocida luego, y luego se estira ortogonalmente a la dirección alineada para inducir desgarre controlado de la estructura de polímero, que lleva a una estructura microporosa (véase, por ejemplo, el documento de S. S. Zhang, "A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 164, n.º 1, págs. 351-364, enero de 2007 y P. Arora y Z. (John) Zhang, "Battery Separators", *Chem. Rev.*, vol. 104, n.º 10, págs. 4419-4462, octubre de 2004).

Si el sustrato se hace de un material sumamente poroso con tamaño de poro grande, el recubrimiento que constituye la capa selectiva 14 tenderá a penetrar los poros antes de secar, lo que lleva a impregnación parcial o completa del sustrato. Esto no es deseable puesto que un sustrato impregnado tenderá a tener una mayor resistencia a transporte de agua que una membrana que comprende un recubrimiento superficial delgado de un polímero selectivo. La penetración del polímero en el sustrato ocurre más fácilmente en sustratos que son de naturaleza fibrosa. Tales sustratos tienden a 'capilarizar' en dispersiones o soluciones de recubrimiento de polímero, y tienen estructuras de poro de superficie menos definida. Sustratos más fibrosos también tienden a tener distribuciones de mayor tamaño

de poro y mayor promedio de tamaños de poro, que lleva a más penetración del polímero en el sustrato. Así, el sustrato preferiblemente tiene porosidad alta pero un pequeño tamaño de poro, una distribución estrecha de tamaño de poro, y una estructura de poro de superficie bien definida para facilitar el recubrimiento con la capa selectiva 14 sobre el sustrato con poca o sin impregnación en los poros del sustrato

Los sustratos de poliolefina hechos usando un proceso en mojado tienden a tener una distribución de mayor tamaño de poro y a menudo un mayor promedio de tamaño de poro. Así, el recubrimiento que constituye la capa selectiva 14 tenderá a penetrar los poros de sustratos de poliolefina de proceso en mojado, lo que lleva a un sustrato impregnado de polímero. Tales membranas tienden a tener una capa selectiva más gruesa y menores prestaciones de WVT.

En contraste, sustratos de poliolefina microporosos producidos usando un proceso en seco tienden a tener una estructura de poro de superficie más definida, con una distribución más estrecha de tamaño de poro, y puede ser recubierto con poca o sin impregnación del polímero en el sustrato. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en bastante sección transversal muestran que una capa de recubrimiento bien definida permanece en la superficie de los sustratos de proceso en seco. Se ha encontrado que el uso de sustratos de proceso en seco permite la fabricación de membranas que comprenden capas selectivas con un menor grosor efectivo que cuando los mismos recubrimientos se vierten sustratos de proceso en mojado, que permiten más altas prestaciones de WVT.

Además, sustratos de poliolefina hechos usando un proceso en seco tienden a tener más alta selectividad de humedad que los sustratos de poliolefina de proceso en mojado. Por ejemplo, como se describe en otra parte en esta memoria, membranas que comprenden sustratos DP-PP tienen alta selectividad de humedad (medida como bajo cruce de ácido acético (cruce de AA) a una humedad relativa (RH) de aproximadamente el 90 %) relativa a membranas que comprenden sustratos de WP-PE o sustratos de sílice polietileno (Si-PE).

Sustratos adecuados pueden comprender materiales microporosos no poliméricos (p. ej. materiales con base de vidrio-fibras). Como se describe en otra parte en esta memoria, la capa selectiva 14 puede comprender al menos una poliariletercetona sulfonada con al menos un derivado de celulosa. Sustratos microporosos no poliméricos pueden ser impregnados o recubiertos superficialmente con combinaciones de poliariletercetona sulfonada para dar membranas con propiedades deseables para algunas aplicaciones. En algunas realizaciones, películas independientes de las combinaciones de sPEEK se pueden verter y laminar sobre una capa de soporte.

Sustratos adecuados pueden comprender capas laminadas para mejorar las propiedades de manejo de sustratos delgados. Por ejemplo, una capa de soporte mecánica tal como una no tejida (por ejemplo, hilocohección (*spunbond*), extrudido soplado (*meltblown*), hilado-extrudidosoplado-hilado (SMS, *spunbond-meltblown-spunbond*), que tiene un bajo peso base (<100 g/m², preferiblemente <35 g/m²) y porosidad alta, puede ser laminado (por ejemplo, por calor o adhesivo) con los sustratos descritos en otra parte en esta memoria.

El sustrato 12 es de manera preferiblemente inherente retardador de llama (es decir, hecho de uno o más materiales retardadores de llama) y/o tiende a contraerse alejándose de fuentes de temperatura alta tales como llamas vivas. Estas propiedades ayudan a la membrana 10 a pasar las pruebas de inflamabilidad (p. ej. según UL-94, UL-723). Puesto que el sustrato tiende a constituir la mayor parte en peso de la membrana final, si el sustrato es retardador de llama, entonces se puede esperar que la propia membrana también sea retardadora de llama.

En algunas realizaciones, el sustrato 12 no promueve y/o es resistente a crecimiento microbiano.

El sustrato 12 puede tener cualquier combinación de las características anteriores.

Aditivos

Las propiedades de la membrana 10 se pueden mejorar aún más para la aplicación particular de uso final al incorporar aditivos en la capa selectiva, como se describe en la solicitud de patente de EE. UU. N.º 13/321 016 (publicada como US 2012/0061045) que se incorpora por la presente por referencia en su totalidad. Aditivos incluyen, pero sin limitarse a estos, retardadores de llama, desecantes, zeolitas, aditivos inorgánicos (tales como sílice, titanía, y alúmina), plastificantes, agentes tensioactivos, sales desecantes, y microbicidas.

Método de fabricación

La figura 2 ilustra un método 20 para hacer una membrana. En el bloque 21 se proporciona un sustrato adecuado. El sustrato puede ser, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente. En algunas realizaciones, el sustrato es un sustrato de polipropileno o polietileno de proceso en seco o en mojado. En el bloque opcional 22 el sustrato es preparado para recibir la capa selectiva 14. El bloque 22 puede comprender, por ejemplo, tratamiento en corona del sustrato.

En el bloque 23 se prepara una solución o dispersión para usar para crear la capa selectiva. La solución o dispersión contiene al menos un polímero de poliariletercetona sulfonada (tal como sPEEK) combinado con al menos un derivado de celulosa (tal como CA) y opcionalmente contiene otros aditivos como se describe en otra parte en esta

memoria.

En los ejemplos de realizaciones el porcentaje de peso del polímero de poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa que constituyen la solución o dispersión usadas para formar la capa selectiva está en el intervalo de aproximadamente el 1 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso, preferiblemente aproximadamente el 5 % en peso. Usar soluciones o dispersiones con un menor porcentaje de peso de polímero de poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa rinde capas de recubrimiento más delgadas.

En el bloque 24 la solución o dispersión preparadas en el bloque 23 se aplica al sustrato para crear la capa selectiva. Sin estar limitado a un método específico, la aplicación puede comprender, por ejemplo, recubrimiento por huecogrado, recubrimiento de varilla de medición, recubrimiento por rodillo, recubrimiento troquel de ranura o recubrimiento por rociado. Se prefiere el recubrimiento de troquel de ranura para proporcionar recubrimientos uniformes y delgados sobre la superficie de sustrato.

En el bloque 25 se seca la capa selectiva (es decir, se cura físicamente). Tras el secado, una capa de película densa continua de polímero de poliariletercetona sulfonada/derivado de celulosa cubre la superficie de sustrato. La capa densa está sustancialmente libre de poros. En algunas realizaciones, el grosor de la capa selectiva está en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 micrómetros (por ejemplo, un peso de recubrimiento de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 g/m²).

La capa selectiva puede ser secada en aire. En algunas realizaciones, el sustrato recubierto puede ser secado en aire a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 90 °C. El secado puede ser acelerado por calentamiento del sustrato recubierto. Por ejemplo, en otras realizaciones el secado ocurre en un proceso rodillo-rodillo en un horno de convección calentado. En tales realizaciones, el secado de la capa selectiva puede ser completado en un tiempo del orden de 30 segundos o menos.

En un método según un ejemplo de realización, se prepara una membrana 10 al aplicar una película que comprende una dispersión de sPEEK/CA a un sustrato DP-PP 12. Se permite que la película se seque. La capa selectiva de sPEEK/CA cubre continuamente una superficie del sustrato.

Formación de poros en inversión de fase

En el presente proceso, dependiendo de las condiciones, una vez se aplica la solución/dispersión de recubrimiento de capa selectiva al sustrato 12, el solvente puede comenzar a evaporarse rápidamente. Solventes con mayor presión de vapor se pueden evaporar más rápidamente que solventes con ebullición más alta. Puesto que la capa selectiva comprende una combinación de dos polímeros con niveles varios de solubilidad en el solvente elegido, existe la posibilidad de 'inversión de fase' en la capa selectiva. Por ejemplo, puede ocurrir inversión de fase en soluciones de acetona-agua del sPEEK/CA debido a evaporación rápida de la acetona y la insolubilidad de CA en agua.

La inversión de fase ocurre conforme en la capa de recubrimiento durante el secado se desarrollan fases rica en polímero y pobre en polímero. Por ejemplo, en un sistema de acetona/agua/CA, el CA es más soluble en acetona (solvente) que el agua (no solvente) y la acetona se evapora a una tasa más alta que el agua de la capa de recubrimiento. Durante el secado la capa de recubrimiento se separa en fases rica en polímero y pobre en polímero, la fase rica en polímero se solidifica antes que la fase pobre en polímero y la fase pobre en polímero forma poros en la fase rica en polímero. Cuando se ha secado completamente, quedan poros por toda la capa de película. En un sistema de acetona/agua/sPEEK/CA, sPEEK es más soluble en menores proporciones de acetona/agua que el CA. Durante el secado, conforme se evapora la acetona la sPEEK permanece en solución más tiempo y por lo tanto es menos probable que se formen poros cuando hay presente suficiente sPEEK.

La formación de poros por inversión de fase generalmente no es deseable en la preparación de la membrana 10. Las membranas y las capas porosas por inversión de fase tienden a ser frágiles, quebradizas y propensas a fracturarse y fallar cuando son comprimidas, dobladas, plegadas o manejadas debido a su estructura de poro y alto número de interfaces que hacen problemático el manejo de la membrana y/o el plisado de la membrana en módulos de intercambiador.

Además, la capa selectiva 14 debe ser densa (es decir, sustancialmente libre de oquedades) y no porosa a fin de proporcionar transporte selectivo de vapor de agua sobre otros gases y VOC. En contraste, las membranas de inversión de fase tienden a ser porosas. La inversión de fase se puede reducir o evitar modificando uno o más de lo siguiente: las proporciones de solventes, el contenido de sólidos de polímero, las proporciones de polímeros, la tasa de secado y/o el grosor de película. Por ejemplo, la formación de poros por inversión de fase es mayor cuando el contenido de sólidos del recubrimiento es menor.

Añadir otros solventes y/o no solventes al sistema también puede impactar en la formación de poros por inversión de fase. Por ejemplo, el CA no es soluble en etanol o agua, pero el etanol es un no solvente más volátil que el agua. Al añadir etanol a un sistema de acetona/agua/sPEEK/CA, se reduce la formación de poros por inversión de fase. Por

ejemplo, cuando el % en peso total de etanol en el sistema es mayor de aproximadamente el 10 % en peso, preferiblemente mayor de aproximadamente el 15 % en peso, se ha observado que disminuye la formación de poros por inversión de fase.

No se han observado poros significativos resultantes de inversión de fase para membranas que comprenden una capa selectiva de sPEEK/CA en donde la proporción sPEEK:CA está en el intervalo de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 1:0 (contenido de sólidos de la solución de recubrimiento en el intervalo de aproximadamente el 4 % en peso a aproximadamente el 10 % en peso en aproximadamente 70/30 a aproximadamente acetona/agua 80/20 (peso/peso)) para capas selectivas hasta 2 micrómetros en grosor en un sustrato DP-PP microporoso. No se observaron poros significativos resultantes de inversión de fase para películas de sPEEK/CA en donde la proporción sPEEK:CA está en el intervalo de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 1:0 (caso de un sistema de acetona/agua). En contraste, se observaron claramente poros en la superficie y por todas las películas de sPEEK/CA que tenían proporciones sPEEK:CA menores de 1:2 (por ejemplo, 1:3) debido a inversión de fase cuando se vierte desde sistemas de acetona/agua. Las figuras 3 y 4 muestran imágenes de superficie y de sección transversal, respectivamente, de una película de sPEEK/CA no soportada vertida de acetona/agua 80/20 (peso/peso) en donde la proporción sPEEK:CA era 1:2. También se observaron claramente estructuras de poros complejas en la superficie y por todas la películas de sPEEK/CA en membranas que comprenden una capa selectiva de sPEEK/CA en donde la formulación de contenido de sólidos de la capa selectiva era menos de aproximadamente el 3 % en acetona/agua 80/20 (peso/peso). La figura 5 muestra una imagen de microscopía electrónica (EM) de la superficie de una membrana que comprende una capa selectiva de sPEEK/CA vertida en DP-PP y que tiene una proporción sPEEK:CA de 1:1 (vertida de un 2,5 % de formulación de contenido de sólidos en acetona/agua 80/20 (peso/peso)). Se cree que la estructura de poro observada ha sido creada por inversión de fase. Pruebas simples de doblado, plegado y plisado provocaron que membranas porosas inducidas por inversión de fase se agrietaran, llevando a un aumento de cruce de aire. Membranas que tiene una superficie 'brillante' de capa de película no mostraron porosidad superficial o a través, o evidencia de poros formados por inversión de fase, bajo ME. Estas membranas se podían doblar, plegar y plisar sin demostrar un aumento en cruce de aire.

Separación de fases polímero-polímero en películas

Las combinaciones de polímeros, particularmente las que son incompatibles y no se pueden intercalar completamente a nivel molecular pueden tender a separarse termodinámicamente en regiones sólidas 'separadas por fase' que contienen los componentes de polímero individual para reducir o minimizar la energía libre en la capa de película. Esto puede suceder durante secado/evaporación de solvente y/o durante tratamiento térmico. Estas capas de películas separadas por fase no porosas pueden tener efectos positivos y negativos en las propiedades de prestaciones masivas de la película.

En la capa selectiva 14, a menudo es deseable algún grado de separación de fases polímero-polímero de capas selectivas de sPEEK/CA. Por ejemplo, regiones de CA (que tienen menor hinchamiento en presencia de agua) pueden restringir regiones de sPEEK de hinchamiento más alto, impedir el exceso de inestabilidad dimensional de la capa selectiva en presencia de RH más alta, y disminuir la permeabilidad de la capa selectiva a VOC y otros gases en presencia de RH alta. Cuando se evita sustancialmente la formación de poros, la separación de fases polímero-polímero también puede ser beneficiosa para impedir el fallo mecánico de la capa selectiva debido a hinchamiento extremo y la contracción de sPEEK en condiciones de RH variable y en presencia de condensación de agua líquida. Además, regiones de sPEEK definidas (que tienen permeabilidad más alta a vapor de agua) pueden permitir WVT localizado más alto (es decir, regiones más definidas del polímero que contiene grupos de ácido sulfónico pueden mejorar el transporte de vapor de agua).

Combinar polímeros en diferentes proporciones llevará a diferentes niveles o morfologías de separación de fases. Las membranas que comprenden capas selectivas de sPEEK/CA formuladas de una solución de recubrimiento de sPEEK/CA que tiene una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de aproximadamente 7:3 a aproximadamente 2:3 demuestran separación de fases polímero-polímero de sPEEK y CA sin formación de poros (figuras 6-9). La figura 6 muestra una película de superficie sPEEK:CA 2:1 (peso:peso) que tiene morfología inducida por separación de fases polímero-polímero. En la superficie de película no se ven poros. La figura 7 muestra un sustrato DP-PP recubierto con aproximadamente una película de 1 micrómetro de una solución de recubrimiento de sPEEK:CA 1:1 (peso:peso) (5 % en peso de sólidos de polímero en una solución de acetona/agua 72/28). La morfología de recubrimiento sugiere que se formaron distintas fases de polímeros, pero no poros. Las figuras 8 y 9 muestran secciones transversales de películas vertidas de formulaciones de sPEEK:CA 1:1 (peso:peso) y sPEEK:CA 2:3 (peso:peso), respectivamente, vertidas de acetona/agua. Estas películas no mostraron poros inducidos por inversión de fase (como se observa para la película de sPEEK:CA 1:2 (peso:peso) mostrada en la figura 4); sin embargo, la separación de fases polímero-polímero es observable en la morfología de película mostrada en las figuras 8 y 9. No se observó inversión de fase (es decir, formación de poros) para membranas que comprenden capas selectivas de sPEEK:CA formuladas de una solución de recubrimiento de sPEEK/CA que tiene una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de aproximadamente 7:3 a aproximadamente 2:3 (mayor de aproximadamente el 3 % en peso de contenido de sólidos en acetona/agua), pero la separación de fases polímero-polímero era visible en la morfología de película.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1 - Sulfonación de PEEK

Se prepararon siete muestras de PEEK sulfonado con diferentes grados de sulfonación al sulfonizar PEEK a partir de Victrex® (MW 34.000). Se realizó sulfonación según el procedimiento descrito en el documento de N. Shibuya y R. S. Porter, "Kinetics of PEEK sulfonation in concentrated sulfuric acid," *Macromolecules*, vol. 25, no. 24, págs. 6495-6499, noviembre de 1992 al disolver 30 g de PEEK en 500 mL de ácido sulfúrico (95-98 en peso, Sigma Aldrich). Siete de tales soluciones se agitaron vigorosamente a temperatura ambiente durante 96, 120, 144, 172, 192, 264 y 336 h, respectivamente. Después de completarse el tiempo de reacción, la mezcla se precipitó en agua y se lavó hasta pH > 5. El polímero sulfonado se secó en un horno a 50 °C durante al menos 24 h. La correspondiente capacidad de intercambio iónico (IEC, *ion exchange capacity*) y grado de sulfonación (DS) se determinaron por titulación como se describe en el documento de M. H. D. Othman, A. F. Ismail, y A. Mustafa, *Malaysian Polymer Journal*, 2007, 2, 10⁻²⁸. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tiempo de reacción de sulfonación (h)	Capacidad de intercambio iónico (meq/g)	Grado de sulfonación (%)	MW estimado
96	0,73	22,7	36.107
120	0,77	24,2	36.243
144	1,00	32,3	36.978
172	1,48	50,2	38.602
192	1,81	63,9	39.845
216	2,26	84,8	41.741
336	2,38	90,4	42.249

El DS iba de aproximadamente el 23 % a aproximadamente el 90 % dependiendo del tiempo de reacción. Para consideraciones de formulación y recubrimiento, así como consideraciones de hinchamiento y prestaciones, generalmente se encontró que un DS en el intervalo de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 70 % era preferido para las aplicaciones de WVT descritas en esta memoria.

Ejemplo 2 - Preparación y pruebas de membranas con un sustrato de Si-PE recubierto con diversas combinaciones de sPEEK y CA

Como sustrato microporoso se usó un material compuesto de sílice polietileno (Si-PE) (sustrato de polietileno cargado de sílice SP400 a partir de PPG), y se prepararon once muestras de membrana soportada al recubrir el sustrato con sPEEK (DS 63 %) o CA (39,7 % de contenido de acetilo, M_N ca. promedio 50.000) o combinaciones de los mismos. Se probaron las propiedades de las membranas resultantes para determinar el efecto de aumentar la proporción de CA en el polímero combinado. La muestra 2A fue recubierta con sPEEK únicamente, y se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK (1 g de sPEEK en acetona/agua, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato de Si-PE usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer (el proceso de recubrimiento usado en todos los Ejemplos se describe en detalle adicional en esta memoria). La muestra 2K fue recubierta con CA únicamente, y se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de CA (1 g de CA en acetona/agua, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato de Si-PE usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. En las muestras 2B-2J, el sustrato fue recubierto con una combinación de sPEEK y CA; el porcentaje en peso de CA en la combinación de polímero se aumentó en incrementos del 10 % a través de las muestras 2B -2J. El método de preparación de membrana fue esencialmente el mismo para todas las muestras 2A-2K, y el % de sólidos en la solución de acetona/agua fue del 10 % en cada caso. Por ejemplo, para la muestra 2F, 0,5 g de CA y 0,5 g de sPEEK (DS 63 %) en acetona/agua (10 % de sólidos, 5 % DE CA, 5 % de sPEEK) se mezclaron juntas a temperatura ambiente hasta obtener una solución clara. Se aplicó un recubrimiento delgado de la solución de CA/sPEEK a una superficie de sustrato de Si-PE usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. Para cada muestra de membrana se determinó la carga de recubrimiento, y en la membrana se probó el cruce de aire, proporción de transporte de aire de escape (EATR), permeabilidad a agua (WVTR), y permeabilidad a ácido acético (cruce de AA), usando técnicas descritas en esta memoria. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 (sustrato de Si-PE)

Muestra de membrana #	Proporción sPEEK / CA en peso *	Carga de recubrimiento g/m ²	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m ² /día (50 °C)**	Cruce de AA (%) a RH 0 %	Cruce de AA (%) a RH 90 %
2A	100 / 0	2,56	0	0	25,3	0,2	12,3
2B	90 / 10	2,82	0	0	24,6	0,3	9,8
2C	80 / 20	2,89	0	0	26,4	0,2	10,1
2D	70 / 30	3,21	0	0	26,6	0,1	9,7
2E	60 / 40	2,98	0	0	23,6	0,1	9,4
2F	50 / 50	2,85	0	0	25,7	0,1	10,5
2G	40 / 60	3,17	0	0	25,9	0,3	9,8
2H	30 / 70	3,38	0	0	22,9	0,2	10,1
2I	20 / 80	2,91	0	0	21,7	0,1	9,7
2J	10 / 90	3,39	0	0	19,6	0,1	9,4
2K	0 / 100	2,57	0,5	1,4	22,4	0,4	ND

* de solución de acetona/agua (8/2), 10 % de sólidos

** prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6000 cm³/min, 50 % de RH en alimentación N/D indica no medido

El cruce de aire fue cero para todas las muestras 2A-K indicando que el recubrimiento formó una capa continua o película densa sobre el sustrato. La EATR fue cero para todas las muestras de membrana, excepto la muestra 2K que fue recubierta solo con CA y tenía defectos en ella. Aunque la WVTR de la membrana con el 100 % de recubrimiento de CA fue menor que la membrana con 100 % de recubrimiento de sPEEK en una carga similar (22,4 versus 25,3 kg/m²/día), se puede ver que añadir CA al recubrimiento no afectaba negativamente a la WVTR incluso hasta aproximadamente el 60 % en peso CA en la combinación. Como se muestra en la Tabla 2, el cruce de AA era bajo para todas las muestras de membrana recubiertas en condiciones de seco (RH 0 %). Sin embargo, el cruce de AA se aumentó significativamente en condiciones de humedad alta (RH 90 %). Sin quedar limitado por ninguna teoría, se cree que esto se debe a plastificación del polímero de recubrimiento de membrana por vapor de agua. Estas muestras de membrana basadas Si-PE no pasaron la prueba de llama UL-94HB (quemado horizontal) descrita en esta memoria.

Ejemplo 3 - Preparación y pruebas de membranas con un sustrato de WP-PE recubierto con diversas combinaciones de sPEEK y CA

Este ejemplo es similar al Ejemplo 2 excepto que como sustrato se usó WP-PE. Se prepararon once muestras de membrana soportadas al recubrir el sustrato de WP-PE con sPEEK (DS 63 %) o CA (39,7 % de contenido de acetilo, M_N ca. promedio 50.000) o combinaciones de los mismos, y se probaron las propiedades de las membranas resultantes para determinar el efecto de aumentar la proporción de CA en el polímero combinado. La muestra 3A fue recubierta con sPEEK únicamente, y se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK (1 g de sPEEK en acetona/agua, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. La muestra 3K fue recubierta con CA únicamente, y se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de CA (1 g de CA en acetona/agua, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. En las muestras 3B-3J el sustrato fue recubierto con una combinación de sPEEK y CA; el porcentaje en peso de CA en la combinación de polímero se aumentó en incrementos del 10 % a través de las muestras 2B -2J. El método de preparación de membrana fue esencialmente el mismo para todas las muestras 2A-2K, y el % de sólidos en la solución de acetona/agua fue del 10 % en cada caso. Por ejemplo, para la muestra 3F, 0,5 g de CA y 0,5 g de sPEEK (DS 63 %) en acetona/agua (10 % de sólidos, 5 % DE CA, 5 % de sPEEK) se mezclaron juntas a temperatura ambiente hasta obtener una solución clara. Se aplicó un recubrimiento delgado de la solución de CA/sPEEK a una superficie del sustrato de WP-PE usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. Para cada muestra de membrana se determinó la carga de recubrimiento, y en la membrana se probó el cruce de aire, proporción de transporte de aire de escape (EATR), permeabilidad a agua (WVTR), y permeabilidad a ácido acético (cruce de AA), usando técnicas descritas en esta memoria. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3 (sustrato de WP-PE)

Muestra de membrana #	Proporción sPEEK / CA en peso *	Carga de recubrimiento g/m ²	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m ² /día (50 °C)**	Cruce de AA (%) a RH 0 %	Cruce de AA (%) a RH 90 %
3A	100 / 0	1,59	0	0	30,2	0,2	11,1
3B	90 / 10	1,81	0	0	29,7	0,3	10,5
3C	80 / 20	1,89	0	0	31,5	0,2	11,8
3D	70 / 30	1,81	0	0	28,8	0,1	10,2
3E	60 / 40	1,74	0	0	30,6	0,1	12,1
3F	50 / 50	1,77	0	0	31,4	0,1	11,3
3G	40 / 60	2,03	0	0	26,7	0,1	6,1
3H	30 / 70	2,04	0	0	26,2	0,1	6,6
3I	20 / 80	1,95	0	0	25,0	0,1	6,3
3J	10 / 90	1,80	0	0	24,0	0,1	6,3
3K	0 / 100	2,68	0	0	16,5	0,1	ND

* de solución de acetona/agua, 10 % de sólidos

** prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6.000 cm³/min, 50 % de RH en tarifa N/D indica no medido

El cruce de aire y EATR fue cero para todas las muestras 2A-K indicando que el recubrimiento formó una capa continua o película densa sobre el sustrato. Aunque la WVTR de la membrana con el 100 % de recubrimiento de CA fue menor que la membrana con 100 % de recubrimiento de sPEEK (16,5 versus 30,2 kg/m²/día), se puede ver que añadir CA al recubrimiento no afectaba negativamente a la WVTR incluso hasta aproximadamente el 60 % en peso CA en la combinación. De hecho, sorprendentemente parece que la WVTR era más alta para algunas de las combinaciones que para sPEEK solo, incluso cuando la carga de recubrimiento era más alta (p. ej. Muestras 3C, 3E y 3F). El cruce de ácido acético (AA) aumentó significativamente en condiciones de humedad alta (RH 90 %), de nuevo probablemente debido a plastificación del polímero de recubrimiento de membrana por vapor de agua. Sin embargo, este efecto fue menor para algunas de las membranas con recubrimientos combinados (3G-J). Este efecto de alta selectividad de humedad mejorada es incluso más prominente para un sustrato DP-PP que tiene un polímero de recubrimiento de membrana delgado (véase el Ejemplo 10 en esta memoria). Estas muestras de membrana basadas en WP-PP también pasaron la prueba de llama UL-94HB (quemado horizontal) descrita en esta memoria.

Ejemplo 4 - Preparación y pruebas de membranas con un sustrato de WP-PE recubierto con diversas combinaciones de sPEEK y CA en diversos contenidos de sólidos

En este ejemplo, se varió el porcentaje de sólidos en la solución de recubrimiento. Se prepararon cuatro muestras de membrana soportadas como en el Ejemplo 3 al recubrir un sustrato de WP-PE con una combinación de sPEEK 50/50 en peso (DS 63 %) y CA (39,7 % de contenido de acetilo, M_N ca. promedio 50.000) en solución de acetona/agua. Para la Muestra 4A la solución fue el 8 % de sólidos (0,4 g sPEEK, 0,4 g CA), para la Muestra 4B la solución fue el 7 % de sólidos (0,35 g sPEEK, 0,35 g CA), para la Muestra 4C la solución fue el 6 % de sólidos (0,3 g sPEEK, 0,3 g CA), y para la Muestra 4D la solución fue el 5 % de sólidos (0,25 g sPEEK, 0,25 g CA). Se probaron las propiedades de las membranas resultantes para determinar el efecto de cambiar el contenido de sólidos en la solución de recubrimiento. Para cada muestra de membrana se determinó la carga de recubrimiento, y en la membrana se probó el cruce de aire, proporción de transporte de aire de escape (EATR), permeabilidad a agua (WVTR), y permeabilidad a ácido acético (cruce de AA), usando técnicas descritas en esta memoria. Los resultados se muestran en la Tabla 4, y se compararon con los resultados de la muestra 3F del Ejemplo 3 donde el contenido de sólidos fue del 10 %.

Tabla 4 (sustrato de WP-PE)

Muestra de membrana #	sPEEK/CA % de sólidos *	Carga de recubrimiento g/m ²	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m ² /día (50 °C)**	Cruce de AA (%) a RH 0 %	Cruce de AA (%) a RH 90 %
3F	10 %	1,77	0	0	31,4	0,1	11,3
4A	8 %	1,59	0	0	32,0	ND	ND
4B	7 %	1,28	0	0	31,6	ND	ND
4C	6 %	1,24	0	0	32,4	ND	10,2
4D	5 %	1,10	0	0	34,9	0,1	8,39

* 50/50 en peso de sPEEK/CA en solución de acetona/agua

** prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6000 cm³/min, 50 % de RH en alimentación N/D indica no medido

El cruce de aire fue cero para cada una de las muestras 4A-D. Como se redujo el porcentaje de contenido de sólidos, la carga de recubrimiento tendió a disminuir, provocando un aumento en WVTR. Sin embargo, parece que disminuir el peso de recubrimiento (y grosor) no provoca ningún aumento en el cruce de ácido acético.

Ejemplo 5 - Preparación y pruebas de membranas con un sustrato de WP-PE recubierto con diversas combinaciones

de sPEEK y CAP

Este ejemplo es similar al Ejemplo 3 excepto que se usó propionato de acetato de celulosa (CAP) (M_N ca. promedio 25.000 por GPC, ca. 2,5 % de contenido de acetilo, ca. 2,6 % en peso de hidroxilo, ca. 45 % en peso de propionilo de Sigma Aldrich) en las combinaciones de recubrimiento de polímero en lugar de CA. Se prepararon cuatro muestras de membrana soportadas al recubrir el sustrato de WP-PE con CAP o combinaciones de CAP con sPEEK (DS 63 %), y se probaron las propiedades de las membranas resultantes para determinar el efecto de aumentar la proporción de CAP en el polímero combinado. La muestra 5A se preparó intentando aplicar un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/CAP (0,5 g de sPEEK y 0,5 g de CAP en 9/1 acetona/agua, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer; sin embargo la combinación separada como dos fases y no se pudo usar como recubrimiento con este sistema de solvente. La muestra 5B se preparó aplicando de manera similar un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/CAP (0,3 g de sPEEK y 0,7 g de CAP en acetona/agua, 10 % de sólidos). La muestra 5C se preparó aplicando de manera similar un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/CAP (0,2 g de sPEEK y 0,8 g de CAP en acetona/agua, 10 % de sólidos). La muestra 5D se preparó aplicando de manera similar un recubrimiento delgado de una solución de CAP (1 g de CAP en acetona/agua, 10 % de sólidos). Para cada muestra de membrana se determinó la carga de recubrimiento, y en la membrana se probó el cruce de aire, proporción de transporte de aire de escape (EATR), permeabilidad a agua (WVTR), usando técnicas descritas en esta memoria. No se probó la permeabilidad a ácido acético (cruce de AA) ya que las membranas tenían todos los defectos. Los resultados se muestran en la Tabla 5, y se comparan con los resultados de la muestra 3A del Ejemplo 3 donde el recubrimiento era el 100 % de sPEEK.

Tabla 5 (sustrato de WP-PE)

Muestra de membrana #	sPEEK/CAP proporción en peso *	Carga de recubrimiento g/m ²	Cruce de aire (cc/min)	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m ² /día (50 °C)**
3A	100 / 0	1,59	0	0	0	30,2
5A	50 / 50	ND	ND	ND	ND	ND
5B	30 / 70	1,95	4	1	4,8	19,0
5C	20 / 80	2,32	2	0,5	3,8	17,3
5D	0 / 100	1,65	0	0	0,5	16,3

* en solución de acetona/agua

** prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6.000 cm³/min, 50 % de RH en alimentación

ND: para la Muestra 5A la combinación se separó como dos fases y no se podría usar como recubrimiento con este sistema de solvente.

Hubo dificultad creando soluciones de combinación y membranas de combinación con los polímeros de CAP/sPEEK. Las membranas que tenían defectos suficientemente bajos para probar, tenían mucho menor WVTR que recubrimientos de sPEEK solos, que muestra que las combinaciones de sPEEK y CAP no se comportaron tan bien como las combinaciones de sPEEK y CA. Esto indica que añadir CAP afectaba negativamente a las propiedades de membrana, a diferencia de añadir CA.

Ejemplo 6 - Preparación y pruebas de membranas con un sustrato de WP-PE recubierto con diversas combinaciones de sPEEK y CAB

Este ejemplo es similar a los Ejemplos 3 y 5 excepto que en las combinaciones de recubrimiento de polímero se usó butirato de acetato de celulosa (CAB) en lugar de CA o CAP. Se prepararon seis muestras de membrana soportadas al recubrir el sustrato de WP-PE con CAB (M_N ca. promedio 70,000 por GPC, 12-15 % de contenido de acetilo, 1,2-2,2 % en peso de hidroxilo, 35-39 % en peso de propionilo, de Sigma Aldrich) o combinaciones de CAB con sPEEK (DS 63 %), y se probaron propiedades de las membranas resultantes para determinar el efecto de aumentar la proporción de CAB en el polímero combinado. La muestra 6A se preparó intentando aplicar un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/CAB (0,9 g de sPEEK y 0,1 g de CAB en 9/1 acetona/agua, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. La muestra 6B se preparó intentando aplicar un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/CAB (0,7 g de sPEEK y 0,3 g de CAB en acetona/agua, 10 % de sólidos). La muestra 6C se preparó intentando aplicar un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/CAB (0,5 g de sPEEK y 0,5 g de CAB en acetona/agua, 10 % de sólidos). En los tres casos (Muestras 6A, 6B y 6C) la combinación se separó como dos fases y no se pudo usar como recubrimiento con este sistema de solvente. La muestra 6D se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/CAB (0,3 g de sPEEK y 0,7 g de CAB en acetona/agua, 10 % de sólidos). La muestra 6E se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/CAB (0,2 g de sPEEK y 0,8 g de CAB en acetona/agua, 10 % de sólidos). La muestra 6F se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de CAB (1 g de CAB en acetona/agua, 10 % de sólidos). Para cada muestra de membrana se determinó la carga de recubrimiento, y en la membrana se probó el cruce de aire, proporción de transporte de aire de escape (EATR), permeabilidad a agua (WVTR), usando técnicas descritas en esta memoria. No se probó la permeabilidad a ácido acético (cruce de AA) ya que las membranas tenían todos los defectos. Los resultados se muestran en la Tabla 6, y se comparan con los resultados de la muestra 3A del Ejemplo 3 donde el recubrimiento era el 100 % de sPEEK.

Tabla 6 (sustrato de WP-PE)

Muestra de membrana #	sPEEK / CAB proporción en peso *	Carga de recubrimiento o g/m ²	Cruce de aire (cc/min)	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m ² /día (50 °C)**
3A	100 / 0	1,59	0	0	0	30,2
6A	90 / 10	ND	ND	ND	ND	ND
6B	70 / 30	ND	ND	ND	ND	ND
6C	50 / 50	ND	ND	ND	ND	ND
6D	30 / 70	2,05	11	2,9	8,7	12,3
6E	20 / 80	2,21	8	2,4	7,7	14,1
6F	0 / 100	1,51	0	0	0	10,6

* en solución de acetona/agua

** prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6.000 cm³/min, 50 % de RH en alimentación

ND: las combinaciones se separaron como dos fases y no se pudieron usar como recubrimientos con este sistema de solvente.

- 5 De manera similar a las combinaciones de sPEEK y CAP, las prestaciones de WVTR fueron afectadas de manera significativamente negativa por la presencia del polímero de CAB en el recubrimiento. El CAB también tenía problemas de compatibilidad en que era inmiscible con el polímero de sPEEK en formulaciones de acetona/agua.

10 Ejemplo 7 - Preparación y pruebas de membranas con un sustrato de WP-PE recubierto con una combinación de sPEEK y CAB

Este ejemplo es similar a los Ejemplos 3, 5, y 6 excepto que en las combinaciones de recubrimiento de polímero se usó celulosa de etilo (EC) en lugar de CA, CAP o CAB. Se prepararon cuatro muestras de membrana soportadas al recubrir el sustrato de WP-PE con base de etoxilo EC (48,0-49,5 % (en peso), de Sigma Aldrich) en tres contenidos diferentes de sólidos para la solución de recubrimiento, y para una combinación 50/50 de EC con sPEEK (DS 85 %), y se probaron propiedades de las membranas resultantes para determinar el efecto de añadir EC a la sPEEK como polímero combinado. Puesto que EC es insoluble en acetona/agua, se usó sPEEK con DS 85 % para finalidades de solubilidad en etanol/agua. La muestra 7A se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK/EC (0,5 g de sPEEK y 0,5 g EC en etanol/agua 9/1, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. Se prepararon muestras 7B-D aplicando de manera similar un recubrimiento delgado de una solución EC en etanol al 10 %, 7 % y 5 % de contenido de sólidos respectivamente. Para cada muestra de membrana se determinó la carga de recubrimiento, y en la membrana se probó el cruce de aire, proporción de transporte de aire de escape (EATR), permeabilidad a agua (WVTR), usando técnicas descritas en esta memoria. Los resultados se muestran en la Tabla 7, y se comparan con los resultados de la muestra 3A del Ejemplo 3 donde el recubrimiento era el 100 % de sPEEK (DS 63 %).

25

Tabla 7 (sustrato de WP-PE)

Muestra de membrana #	proporción en peso sPEEK/EC	% de sólidos	Carga de recubrimiento to g/m ²	Cruce de aire (cc/min)	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m ² /día (50 °C)****
3A	100 / 0*	10 %	1,59	0	0	0	30,2
7A	50 / 50**	10 %	1,52	0	0	0	20,3
7B	0 / 100***	10 %	2,11	0	0	0	18,2
7C	0 / 100***	7 %	1,96	0	0	0	25,6
7D	0 / 100***	5 %	0,72	0	0,5	1	27,3

* en solución de acetona/agua 80/20 (peso:peso)

** en solución de etanol/agua 90/10 (peso:peso)

*** en solución de etanol puro

**** prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6.000 cm³/min, 50 % de RH en alimentación

- 30 Las propiedades de transporte de agua de las membranas que comprenden una combinación de sPEEK y EC no se mejoraron cuando se comparan con membranas que comprenden recubrimientos de sPEEK o EC. Reducir el contenido de sólidos de la EC solución dio como resultado cargas de recubrimiento reducidas y un correspondiente aumento en transporte de agua. La muestra 7D tenía defectos, por tanto los resultados de EATR.

35 Ejemplo 8 - Preparación y pruebas de membranas con un sustrato de WP-PE recubierto con diversas combinaciones de Nafion® y EC

Este ejemplo es similar al Ejemplo 7 excepto que en las combinaciones de recubrimiento de polímero se usó Nafion® (Dupont DE2021, un copolímero de fluoropolímero basado en tetrafluoroetileno sulfonado) en lugar de

sPEEK. Se prepararon cuatro muestras de membrana soportadas al recubrir el sustrato de WP-PE con Nafion®, o combinaciones de EC con Nafion®, y se probaron las propiedades de las membranas resultantes para determinar el efecto de aumentar la proporción de EC en el polímero de recubrimiento combinado. La muestra 8A se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de Nafion® (20 % en propanol) a una superficie del sustrato usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. La muestra 8B se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de Nafion®/EC (0,5 g de EC (base de etilo al 48-49,6 %) y 0,5 g Nafion® en etanol, 10 % de sólidos). La muestra 8C se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de Nafion®/EC (0,8 g de EC (base de etilo al 48-49,6 %) y 0,2 g Nafion® en etanol, 10 % de sólidos). La muestra 8D se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de Nafion®/EC (0,9 g de EC (base de etilo al 48-49,6 %) y 0,1 g Nafion® en etanol, 10 % de sólidos). Para cada muestra de membrana se determinó la carga de recubrimiento, y en la membrana se probó el cruce de aire, proporción de transporte de aire de escape (EATR), permeabilidad a agua (WVTR), usando técnicas descritas en esta memoria. Los resultados se muestran en la Tabla 8, y se comparan con los resultados para la muestra 7B del Ejemplo 7 donde el recubrimiento era el 100 % de sPEEK.

Tabla 8 (sustrato de WP-PE)

Muestra de membrana #	Proporción en peso de Nafion® / EC	% de sólidos	Carga de recubrimiento g/m ²	Cruce de aire (cc/min)	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m ² /día (50 °C)*
7B	0 / 100	10 %	1,52	0	0	0	18,2
8A	100 / 0	20 %	2,52	0	0	0	43,4
8B	50 / 50	10 %	1,79	0	0	0	15,4
8C	20 / 80	10 %	1,82	0	0	0	16,4
8D	10 / 90	10 %	1,80	0	0	0	19,6

* prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6.000 cm³/min, 50 % de RH en alimentación

Las propiedades de transporte de agua de las membranas que comprenden una combinación de Nafion® y EC no se mejoraron significativamente cuando se compara con membranas que comprenden recubrimientos de Nafion® o EC. El Nafion® tiene una alta permeabilidad a vapor de agua; sin embargo, el Nafion® es costoso comparado con la sPEEK y demuestra reducida selectividad en condiciones de humedad relativa más alta.

Ejemplo 9 - Preparación y pruebas de membranas con un sustrato de DP-PP recubierto con diversas combinaciones de sPEEK y CA

Este ejemplo es similar al Ejemplo 3 excepto que se usó un sustrato de polipropileno procesado con estiramiento en seco (DP-PP). Con este sustrato se observó un aumento significativo de prestaciones comparado con los otros sustratos probados. Esto se asoció con una capa de recubrimiento claramente observable que quedaba en la superficie de membrana. En ensayos anteriores, no se pudo observar fácilmente una capa superficial del recubrimiento. Mientras no se esté limitado a ninguna teoría particular, se postula que el tamaño de poro y la morfología del sustrato afectan a si un recubrimiento película es depositado sobre la superficie del sustrato, o si impregna los poros de sustrato.

En los sustratos de WP-PE usados en los Ejemplos 3-8 la estructura de poro de superficie estaba menos definida, tenía una distribución más ancha de tamaño de poro, y la estructura era de naturaleza más fibrosa, permitiendo al polímero en la solución de recubrimiento penetrar en el sustrato a una mayor extensión durante el proceso de recubrimiento. Con sustratos DP-PP, la estructura de poro de superficie está definida claramente, tiende a haber un promedio de tamaño de poro más pequeño, la distribución de tamaño de poro es más estrecha, y cuando se recubre con un recubrimiento de polímero, se creó una película de superficie continua. Esto era claramente visible en imágenes de sección transversal observadas mediante microscopio electrónico. En sustratos de WP-PE recubiertos no era visible una película de superficie bien definida. La capa de recubrimiento sobre la superficie de los sustratos DP-PP se podía observar visualmente como película 'reluciente' o brillante sobre la superficie de sustrato a diferencia de un recubrimiento más 'apagado' o mate en la superficie del sustrato de WP-PEs.

Se probó la permeabilidad a agua (WVTR) del sustrato DP-PP desnudo (véase la muestra 9A en la Tabla 9). Se prepararon siete muestras de membrana soportadas al recubrir el sustrato de WP-PE con sPEEK (DS 63 %) o CA (como en el ejemplo 3) o combinaciones de los mismos, y se probaron las propiedades de las membranas resultantes para determinar el efecto de aumentar la proporción de CA en el polímero combinado. La muestra 9B fue recubierta con sPEEK únicamente, y se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK (10 % de sPEEK en acetona/agua) a una superficie del sustrato usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. La muestra 9H fue recubierta con CA únicamente, y se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de CA (10 % de CA en acetona/agua) a una superficie del sustrato usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. En las muestras 9C-9H el sustrato fue recubierto con una combinación de sPEEK y CA; el porcentaje en peso de CA en la combinación de polímero se aumentó en incrementos del 10 % a través de las muestras 9C-9H. El método de preparación de membrana fue esencialmente el mismo for todas las muestras 9C-9H, y el % de sólidos en la solución de acetona/agua fue del 10 % en cada caso. Para cada muestra de membrana se determinó la carga de recubrimiento, y en la membrana se probó la permeabilidad a agua (WVTR), usando técnicas descritas en esta

memoria.

TABLA 9 (sustrato DP-PP)

Muestra de membrana #	Proporción sPEEK / CA en peso *	Carga de recubrimiento o g/m ²	Cruce de aire (cc/min)	EATR 2000 cc (%)	EATR 500 cc (%)	WVTR kg/m ² /día (50 °C)**
9A	0 / 0	0	0	0	0	43,4
9B	100 / 0	1,94	0	0	0	39,84
9C	90 / 10	2,08	0	0	0	39,24
9D	80 / 20	2,08	0	0	0	40,08
9E	70 / 30	2,13	0	0	0	37,96
9F	60 / 40	2,07	0	0	0	37,31
9G	50 / 50	2,43	0	0	0	35,18
9H	0 / 100	2,38	0	0	0	26,96

* de solución de acetona/agua, 10 % de sólidos

** prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6.000 cm³/min, 50 % de RH en alimentación

Incluso a 50 % de CA / 50 % de sPEEK, las prestaciones de las membranas de combinación es significativamente más alta que lo que se esperaría de un cálculo directo "regla de mezcla". Sin quedar limitado por ninguna teoría particular, se cree que combinar CA con sPEEK lleva a cambios de morfología en la capa de recubrimiento, probablemente debido a separación de fases en el secado, que puede mejorar la permeabilidad de la capa de recubrimiento. Además, el CA combinado en la sPEEK, parece disminuir el hinchamiento de la sPEEK en la capa de recubrimiento, sin disminuir significativamente la permeabilidad a vapor de agua del recubrimiento. Un beneficio añadido al de estas muestras de membrana basadas en sustrato DP-PP también pasó la prueba de llama UL-94HB (quemado horizontal) descrita en esta memoria.

Ejemplo 10 - Cruce de contaminantes en condiciones de RH variable para un sustrato DP-PP recubierto con diversas combinaciones de sPEEK y CA

Se desarrolló un aparato para permitir humedad controlada en ambos lados de las muestras de membrana, mientras se permite generación controlada de contaminantes en la corriente de alimentación del aparato. Se determinó el cruce de ácido acético y etanol para 3 muestras de membrana diferentes recubiertas a RH que va de 0 % a 90 % a temperatura ambiente (23,3 °C) usando DP-PP como sustrato. La muestra DP-PP-sPEEK fue recubierta con sPEEK (DS 63 %), y se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de sPEEK (1 g de sPEEK en acetona/agua, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato de DP-PP usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. La muestra DP-PP-CA se recubrió con CA (39,7 % de contenido de acetilo, M_N ca. promedio 50.000), y se preparó aplicando un recubrimiento delgado de una solución de CA (1 g de CA en acetona/agua, 10 % de sólidos) a una superficie del sustrato de DP-PP usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. En la muestra DP-PP-sPEEK-CA, el sustrato DP-PP se recubrió con una combinación de sPEEK y CA en una proporción 1:1 (0,5 g de CA y 0,5 g de sPEEK (DS 63 %) en acetona/agua (10 % de sólidos, 5 % DE CA, 5 % de sPEEK) mezclados juntos a temperatura ambiente hasta obtener una solución clara). El proceso de recubrimiento se completó usando un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. Las tres muestras de membrana tenían aproximadamente la misma carga de polímero y grosor de recubrimiento. Los resultados de las pruebas de cruce de contaminantes se muestran en la Tabla 10, y también se trazan en las gráficas mostradas en las figuras 10A y 10B.

Tabla 10 (sustrato DP-PP)

RH (23,3 °C) RH (%)	Cruce DP-PP-sPEEK (%)		Cruce DP-PP-sPEEK-CA (%)		Cruce DP-PP-CA (%)	
	Ácido Acético	Etanol	Ácido Acético	Etanol	Ácido Acético	Etanol
0	0,10	0,07	0,14	0,08	0,29	0,47
30	0,41	0,40	0,23	0,24	0,44	0,45
50	1,05	0,78	0,54	0,35	0,70	0,44
70	2,97	0,90	1,41	0,43	1,09	0,50
90	9,78	11,51	5,84	2,2	4,96	0,70

* módulo ASTM F-739 (área de 5 cm²), flujo de 600 cm³/min, VOC de 100-400 ppm

Aumentar la RH en la corriente de contaminante generalmente aumentó el cruce de los VOC (específicamente ácido acético y etanol). Sin quedar limitado por ninguna teoría particular, se cree que esto se debe a plastificación del polímero de recubrimiento de membrana por vapor de agua. Como se ha observado previamente, para la membrana recubierta con sPEEK solo (muestra DP-PP-sPEEK), el cruce de contaminantes aumentó significativamente a RH

alta (p. ej. superior al 50 % para AA y al 90 % para etanol). Sin embargo, la membrana recubierta con una combinación 1:1 de sPEEK:CA (muestra DP-PP-sPEEK-CA) mostró cruce de contaminantes significativamente menor en RH alta que la muestra de DP-PP-sPEEK - más cerca de los resultados para la muestra con solo el recubrimiento de CA (DP-PP-CA).

Las propiedades WVT de cada uno de las tres muestras de membrana del Ejemplo 10 se probaron en 50 % de RH a dos temperaturas diferentes, usando las técnicas descritas en esta memoria. Los resultados se informan en la Tabla 11.

Tabla 11 (sustrato DP-PP)

Muestra de membrana	WVTR [permeancia] (kg/m ² /día) [GPU]	
	23,3 °C, 47 % de RH*	50 °C, 50 % de RH**
DP-PP-sPEEK	4,3 [8200]	37,0 [11700]
DP-PP-sPEEK/CA	4,1 [7700]	35,8 [11000]
DP-PP-CA	3,4 [6100]	28,6 [8300]

* módulo ASTM F-739 (5 cm²)
 ** prueba dinámica WVT, área de 33 cm², área de flujo 600 cm³/min, flujo 6000 cm³/min

La muestra recubierta con una combinación 1:1 de sPEEK:CA (muestra DP-PP-sPEEK/CA) exhibió WVTR significativamente más alto que la muestra con solo un recubrimiento de CA (DP-PP-CA) a ambas temperaturas. Los valores de WVTR para la muestra con el recubrimiento combinado (Muestra DP-PP-sPEEK/CA) estaban más cerca de las de la muestra con Recubrimiento de sPEEK (DP-PP-sPEEK).

Datos que muestran la permeancia a vapor de agua, y la selectividad para vapor de agua sobre transporte de ácido acético y etanol, para cada una de las tres muestras de membrana del Ejemplo 10 a diferentes humedades relativas (RH) se informan en las Tablas 12 y 13. La selectividad se determina dividiendo la permeancia de vapor de agua a una humedad relativa y una temperatura dadas por la permeancia de AA o etanol a la misma humedad relativa y temperatura.

TABLA 12 (sustrato DP-PP)

RH (23,3 °C) RH (%)	Permeancia de vapor de agua a 23,3 °C (GPU)		
	DP-PP-sPEEK	DP-PP-sPEEK-CA*	DP-PP-CA
30	7488	6448	ND
50	8056	7531	6050
70	8415	8056	6368
90	8828	8506	6898

* módulo ASTM F-739 (área de 5 cm²), flujo de 600 cm³/min

TABLA 13 (sustrato DP-PP)

RH (23,3 °C) RH (%)*	Selectividad de DP-PP-sPEEK		Selectividad de DP-PP-sPEEK-CA		Selectividad de DP-PP-CA	
	H ₂ O/AA	H ₂ O/Etanol	H ₂ O/AA	H ₂ O/Etanol	H ₂ O/AA	H ₂ O/Etanol
30	71	72	108	104	57	55
50	30	40	54	83	33	53
70	11	36	22	72	22	49
90	3	3	5	15	5	38

* módulo ASTM F-739 (área de 5 cm²), flujo de 600 cm³/min

Como se muestra en la Tabla 12, la permeancia a vapor de agua generalmente aumentó con el aumento RH para las tres muestras de membrana. En todos los valores de RH probados, la permeancia a vapor de agua fue significativamente menor para el recubrimiento de CA. Los valores de permeancia a vapor de agua para el recubrimiento que comprende una combinación de sPEEK y CA estaban más cerca de los valores obtenidos para la membrana recubierta con sPEEK. Como se muestra en la Tabla 13, la selectividad de las tres muestras de membrana disminuyó con el aumento de RH. Sin embargo, el recubrimiento que comprende una combinación de sPEEK y CA proporcionó mejor selectividad en todas las condiciones de RH que el recubrimiento de sPEEK, y mejor selectividad que las membranas recubiertas de CA en la mayoría de condiciones.

Así, se puede incorporar CA en un recubrimiento de sPEEK (p. ej. sPEEK-CA 1:1) sin tener un mayor impacto perjudicial en WVT. Incorporar CA en un recubrimiento de sPEEK reduce el cruce de contaminantes y aumenta la selectividad de la membrana para transporte de agua cuando se compara con recubrimientos que comprenden únicamente sPEEK.

Ejemplo 11 - Proporciones de captura de agua y sorción de vapor de agua

Se colocaron muestras de películas de sPEEK, CA, sPEEK/CA y Na-sPEEK/CA en agua líquida y luego se secaron suavemente y se ponderaron para determinar la actualización de agua líquida de equilibrio en estas muestras a temperatura ambiente.

Tabla 14 (Captación de agua)

Muestras	Captación de agua (%)
sPEEK	230
sPEEK/CA (1:1 peso:peso)	170
CA	68
Na-sPEEK/CA (1:1 peso:peso)	225

La captación de agua observada para la muestra que comprende una combinación de sPEEK y CA no es directamente proporcional a la "regla de mezcla", pero en cambio tiene una captación de agua ligeramente más alta que está más cerca de la muestra de sPEEK. Esto indica que el CA en la membrana de combinación no impide que la parte de sPEEK de la película absorba agua en su extensión completa y de hecho mejora la captación global de la membrana de combinación. Comparada con la combinación no neutralizada de sPEEK/CA, una combinación neutralizada de Na-sPEEK y CA (cuando se vierte desde acetona/agua/etanol) tiene una mayor captación de agua, que es de la misma magnitud que la muestra de sPEEK.

Las isotermas de sorción de vapor para los materiales de película mostradas en la figura 11 indican un efecto similar que indica que la película que comprende una combinación de sPEEK y CA (1:1 sPEEK:CA) tiene captación de vapor de agua que es similar al polímero de película de sPEEK sola. Se completaron pruebas de sorción de vapor usando un analizador gravimétrico de sorción de vapor (Quantachrome) en el que se coloca la muestra en una cámara isoterma, se seca y luego se expuso a aire bajo humedad relativa controlada. La muestra se llevó a equilibrio y se registró la captación total de humedad a una humedad relativa y temperatura dadas. Para crear una isoterma de sorción se toma una serie de mediciones una temperatura de isoterma en un intervalo de RH (es decir, 0 % de RH a aproximadamente 100 % de RH). La desorción de agua ocurre más fácilmente para la película que comprende una combinación de sPEEK y CA que la película de sPEEK. La película de sPEEK tiende a contener más agua en desorción que la película de sPEEK/CA, que está más cerca en desorción total a la película de CA (figura 12). Mayor sorción de vapor de agua y más desorción de la combinación que comprende sPEEK y CA son beneficiosas donde se debe absorber vapor de agua y luego desorberse a fin de que ocurra transporte a través de la membrana en condiciones de humedad dadas.

Ejemplo 12 - Funcionamiento cíclico de humedad

Se fabricaron membranas mediante capas de recubrimiento selectivas que comprendían sPEEK y una combinación de sPEEK y CA (1:1) en un sustrato microporoso de proceso en seco. En las membranas se probaron fugas al principio de la vida ($t = 0$). Se colocaron muestras en una cámara ambiental donde se expusieron a funcionamiento cíclico continuo de humedad a 50 °C (entre el 20 y el 95 % de RH). Se probaron muestras cada 100 ciclos buscando fugas. En la cámara ambiental también se colocaron otras diversas membranas de ERV. Todas las muestras fueron por triplicado como mínimo; se usaron siete muestras de las membranas recubiertas de sPEEK y de sPEEK/CA. La Tabla 15 muestra tasas máximas de fugas medidas para cada muestra en presión de 20,7 kPa (3 psi) aguas arriba sobre un área de membrana de 45 cm². El aumento de tasa de fuga sobre el principio de vida indica que ocurrió daño a la membrana durante pruebas de funcionamiento cíclico de humedad. Debido a la naturaleza semiporosa de las membranas de ERV basadas en papel, mostraron algunas fugas al principio de la vida.

Tabla 15 (Funcionamiento cíclico de la RH de membranas de ERV)

Muestras	Máximo cruce de aire presurizado medido (20,7 kPa (3 psi), 45 cm ²)				
	[cm ³ /min]				
	0 ciclos	100 ciclos	200 ciclos	300 ciclos	400 ciclos
sPEEK	0	13	5	20	22
sPEEK/CA	0	0	0	0	0
dPoint Mx4A	0	0	0	0	0
Papel1	1300	2700	30000	-	-
Papel2	80	630	1280	-	-
Compuesto1	0	8300	-	-	-
Película1	0	10000	-	-	-

(-) indica que las muestras se retiraron de la cámara

Es evidente de las pruebas de funcionamiento cíclico de RH que muchos materiales ERV disponibles

comercialmente no pueden aguantar funcionamiento cíclico de RH. Sin embargo, en uso en aplicaciones de ERV, tales materiales generalmente serán expuestos continuamente a condiciones variables de RH sobre la vida útil del material. Las membranas recubiertas de sPEEK/CA aguantan las pruebas de funcionamiento cíclico de RH. Las membranas recubiertas de sPEEK muestran algunas fugas tras funcionamiento cíclico de RH, que indican que membranas recubiertas de sPEEK son menos robustas a condiciones de funcionamiento cíclico de humedad que membranas recubiertas con una combinación de sPEEK y CA. Sin embargo, la fuga de sPEEK es de órdenes de magnitud menores que muchos productos disponibles comercialmente. Sin quedar limitando por ninguna teoría particular, se cree que el CA 'menos hinchable' refuerza la sPEEK e impide excesivo hinchamiento e inestabilidad dimensional que de otro modo llevaría a defectos y fallos con el tiempo en condiciones de funcionamiento cíclico de RH.

Ejemplo 13 - Neutralización de combinaciones de sPEEK y CA a la forma de sodio

Debido a la degradación de CA en soluciones ácidas, y en la capa de película de sPEEK/CA, se neutralizó la sPEEK (es decir, los protones de grupo de ácido sulfónico intercambiaron cationes). Para preparar una solución de recubrimiento neutralizado/intercambiado de Na-sPEEK/CA (1:1), se disolvieron 2,5 g de sPEEK y 2,5 g de CA en acetona/agua 80/20 y la solución se compuso a 90 g (5,6 % contenido de sólidos). Se añadió una solución de 0,5 M NaHCO₃ o NaOH por goteo hasta que el pH estuvo entre aproximadamente 5 y aproximadamente 6. El contenido final de sólidos de polímero fue de aproximadamente el 5 %. Cuando la solución de recubrimiento contenía 2,5 g de sPEEK, se añadió 0,42 g de NaHCO₃.

Como alternativa, sPEEK se puede tratar con exceso de 0,1 M de NaOH. se empapa sPEEK en 0,1 M de solución de NaOH y se enjuagó con agua desionizada hasta el pH de la solución de lavado es neutra (es decir, pH aproximadamente 7). El resultado Na-sPEEK resultante se lavó con agua desionizada y se secó a 50 °C. 2,5 g de la Na-sPEEK neutralizado resultante y 2,5 g de CA se disolvieron en solución de acetona/agua 72,5:27,5 y la solución se compuso a 100 g (5 % de contenido de sólidos).

Películas vertidas de la soluciones de Na-sPEEK neutralizada/intercambiada no mostraron evidencia de degradación del CA. En membranas vertidas de estas soluciones, no se observó fuga o degradación de prestaciones a largo término y WVT fue sustancialmente equivalente a membranas de sPEEK/CA hechas de la forma protónica de la sPEEK.

Ejemplo 14 - Na-sPEEK y CA combinaciones vertidas de soluciones de solvente ternarias

Para reducir o minimizar la inversión de fase y mejorar el recubrimiento de Na-sPEEK/CA sobre un sustrato DP-PP, se puede usar un sistema de solvente ternario para formular una solución de recubrimiento de Na-sPEEK/CA. El sistema de solvente ternario puede comprender acetona, agua y etanol. Se formularon soluciones de recubrimiento de Na-sPEEK/CA usando diferentes proporciones de acetona/agua/etanol, en donde acetona/agua fue 72/28 (peso/peso) en todas las muestras, la sPEEK fue aproximadamente el 63 % DS, el CA fue aproximadamente el 39,7 % de contenido de acetilo, y el M_N ca. promedio de CA fue aproximadamente 50.000. En cada solución de recubrimiento de muestra, la proporción sPEEK:CA (peso:peso) fue aproximadamente 1:1 y el contenido de sólidos de polímero fue aproximadamente 4 %. sPEEK fue neutralizado/intercambiado usando 5 M de NaHCO₃ para rendir Na-sPEEK/CA como se describe en otra parte en esta memoria.

Se hicieron membranas al recubrir un sustrato DP-PP con cada solución de muestra. El peso de recubrimiento estaba en el intervalo de aproximadamente 0,5 g/m² a aproximadamente 1,5 g/m². Películas del recubrimiento formuladas a partir de soluciones de recubrimiento que comprende el 10 % en peso de etanol o menos tenían algunas discontinuidades o evidencia de poros inducidos por inversión de fase. Con la excepción de la membrana hecha usando una solución de recubrimiento con un 2 % de contenido de sólidos, todas las membranas exhibieron cero fuga de cruce y cero EATR que indican que se vertieron capas selectivas libres de defectos sobre la superficie de DP-PP.

Tabla 16 (sistemas de solvente ternario)

Muestra	Acetona (%)	H ₂ O (%)	Etanol (%)	Na-sPEEK (%)	CA (%)
DP-Na-sPEEK-CA1	69	27	0	2,0	2,0
DP-Na-sPEEK-CA2	68	26	2	2,0	2,0
DP-Na-sPEEK-CA3	67	26	3	2,0	2,0
DP-Na-sPEEK-CA4	66	25	5	2,0	2,0
DP-Na-sPEEK-CA5	62	24	10	2,0	2,0
DP-Na-sPEEK-CA6	58	22	16	2,0	2,0
DP-Na-sPEEK-CA7	55	21	20	2,0	2,0
DP-Na-sPEEK-CA8	55	22	20	1,5	1,5
DP-Na-sPEEK-CA9	56	22	20	1,0	1,0

Tabla 17 (Prestaciones de la membrana)

Muestra	Calidad de película	Cruce (cm ³ /min)	EATR (500, 2000) (%)	WVT (kg/m ² /día) 25 °C***	Permeancia (GPU) 25 °C***
DP-Na-sPEEK-CA1	Discontinuo*	0	(0,0)	9,3	11700
DP-Na-sPEEK-CA2	Discontinuo*	0	(0,0)	9,3	11700
DP-Na-sPEEK-CA3	Discontinuo*	0	(0,0)	9,3	11700
DP-Na-sPEEK-CA4	Discontinuo*	0	(0,0)	9,4	11900
DP-Na-sPEEK-CA5	Discontinuo*	0	(0,0)	9,7	12500
DP-Na-sPEEK-CA6	Continuo*	0	(0,0)	9,5	12100
DP-Na-sPEEK-CA7	Continuo*	0	(0,0)	9,6	12300
DP-Na-sPEEK-CA8	Continuo*	0	(0,0)	9,7	12500
DP-Na-sPEEK-CA9	Continuo*	75	--	--	--

* películas discontinuas o películas con evidencia de enturbiamiento, porosidad o inversión de fase

** películas claras y uniformes sin evidencia de enturbiamiento

*** prueba dinámica de WVT, área 33 cm², flujo 6000 cm³/min, 50 % de RH en alimentación

Los polímeros de sPEEK tienen propiedades deseables para membranas de WVT. Sin embargo, las películas densas de sPEEK tienden a ser caras y a menudo tienen pobre estabilidad dimensional en condiciones húmedas. Soportar una capa delgada de tales polímeros sobre un sustrato microporoso puede impartir propiedades mecánicas deseables a la membrana resultante, así como reducir la cantidad de costoso polímero de sPEEK necesario para una aplicación particular de uso final. Se ha encontrado que las membranas que comprenden un sustrato microporoso recubierto con una capa delgada de polímero de sPEEK tienen propiedades deseables para aplicaciones de ERV, incluidas: alto WVT; bajo transporte de otra especie química (VOC y olores); bajo cruce de aire; y capacidad de verter el polímero de sPEEK sobre sustratos de prestaciones más altas que también son resistentes a llama. Sin embargo, en condiciones de humedad alta, estos polímeros tienden a hincharse, lo que puede aumentar la permeabilidad de los VOC y otras especies químicas no deseables, reduciendo la selectividad de la membrana.

Al buscar reducir aún más la cantidad de sPEEK usada en las membranas recubiertas, se combinó sPEEK con un derivado de celulosa (que es menos cara), y la membrana combinada se usó como recubrimiento. Sorprendentemente se ha descubierto que las membranas que comprenden algunos recubrimientos de polímeros combinados exhibieron propiedades de permeabilidad a vapor de agua comparable o incluso mejor que las membranas que comprenden un recubrimiento hecho de sPEEK solo (aunque la permeabilidad a vapor de agua de los derivados de celulosa generalmente son sustancialmente menor que la de polímeros de sPEEK). Esto fue particularmente verdadero cuando se combinó sPEEK con CA, como se muestra en los Ejemplos y los resultados de pruebas proporcionados en esta memoria. Es más, incluir CA en la combinación tendió a disminuir el hinchamiento de la capa de recubrimiento en presencia RH alta en la interfaz de corriente de aire con la membrana. Esta disminución del hinchamiento dio como resultado una permeancia significativamente disminuida de los VOC a través de la membrana en condiciones de humedad alta, sin comprometer significativamente la permeancia a vapor de agua en todas las condiciones de humedad. Las membranas con un recubrimiento de polímero combinado también demostraron mejor estabilidad en condiciones de funcionamiento cíclico de humedad relativa relativo a las membranas recubiertas con sPEEK. Además los experimentos mostraron que combinar CA u otros derivados de celulosa con otros polímeros sumamente permeables a agua además de sPEEK, no necesariamente da un polímero o membrana con propiedades deseables. Parece que no es posible predecir las propiedades de un polímero combinado sobre la base de las propiedades de los componentes individuales en la combinación. La combinación de polímeros de sPEEK con CA parece ser particularmente e inesperadamente ventajosa.

Núcleo de ERV

Los núcleos de ERV pueden ser del tipo descrito en la solicitud internacional del solicitante N.º PCT/CA2012/050918 titulada COUNTER-FLOW ENERGY RECOVERY VENTILATOR (ERV) CORE.

La figura 13 muestra una vista isométrica simplificada de una realización de un núcleo de ERV que comprende un cartucho de membrana plisado 200 que comprende capas alternas de la membrana 201 con trayectorias de flujo de gas entre capas adyacentes. Las trayectorias de flujo pueden comprender canales que discurren a través del núcleo sobre la superficie de la membrana y se sellan de manera que hay flujo de gases a través del núcleo desde una cara

a la otra sin mezcla de las dos corrientes a través de la membrana. Las corrientes de gas son dirigidas a través del cartucho de membrana plisado 200 del Núcleo de ERV de manera que un lado de cada capa de membrana se expone a una corriente de gas 210 y el lado opuesto de la capa de membrana se expone a la otra corriente de gas 220. En la realización ilustrada los gases están en una configuración de flujo cruzado. Se puede usar contraflujo, 5 coflujo y otras configuraciones de flujos relativos dependiendo de la geometría del núcleo de ERV y la distribución. El transporte de calor y humedad ocurre a través de la membrana debido a diferencial de calor de humedad entre las dos corrientes de gas. El flujo de calor y humedad puede ocurrir en cualquier dirección a través de las membranas, dependiendo de las condiciones de las corrientes de gas 220 y 210. Cuando la corriente 210 es fría y seca y la corriente 220 es caliente y húmeda, ocurrirá transporte de calor y humedad a través de la membrana para calentar y 10 humidificar el flujo 210 antes de salir del núcleo en 211. El flujo caliente y húmedo 220 se enfriará y deshumidificará así conforme pasa a través del núcleo y sale en 221.

El perímetro del cartucho de membrana plisado 200 se sella para impedir que fuguen gases entre el perímetro del cartucho plisado y el interior del alojamiento ERV (no se muestra en la figura 13). Por ejemplo, se pueden disponer 15 empaquetaduras o juntas de sellado 202 y 203 a lo largo de los cantos y las superficies superior e inferior del cartucho de membrana plisado 200 de modo que una vez en el sistema de ERV se creará una junta de sellado entre las lumbreras de entrada y salida para impedir cortocircuitar los gases entre las corrientes.

La figura 14 muestra una vista simplificada de un núcleo de ERV 300 en un sistema de ERV 340. El sistema 340 20 puede contener ventiladores y controles para mover el aire a través del sistema en las direcciones indicadas por las flechas en la figura 14. Alrededor de la periferia del núcleo se crean juntas de sellado. El sistema de ERV forma una interfaz entre aire en un espacio encerrado de edificio 350, y el ambiente exterior. Las juntas de sellado permiten dirigir corrientes de aire a través del núcleo de ERV 300 de tal manera que aire entrante 320 que entra al edificio 350 pasa sobre un lado de las capas de membrana en el núcleo 300 y el saliente aire 311 que sale del edificio 350 pasa 25 sobre el otro lado de las capas de membrana en el núcleo. Si el aire saliente 311 es frío y seco y el aire entrante 320 es caliente y húmedo, ocurrirá transporte de calor y humedad a través de la membrana en el núcleo de manera que aire saliente/escape 310 habrá ganado calor y humedad, y el aire entrante 321 que entra al edificio 350 se habrá enfriado y deshumidificado.

30 Métodos de prueba

Para recubrir con precisión y sistemáticamente membranas a escala de banco, se usó un aparato de recubrimiento de varilla Mayer. A este tipo de dispositivo de recubrimiento también se le puede hacer referencia como barra Meyer, 35 varilla de medición, varilla Meyer, barra de medición, varilla de recubrimiento, barra ecualizadora, varilla limpiadora, o aparato de recubrimiento de varilla de medición. En estos tipos de barras, se devana alambre de acero apretadamente alrededor de una varilla. El espaciado de holgura creado entre envoltorios adyacentes del alambre dependerá del diámetro del alambre usado para envolver la varilla. En el aparato de recubrimiento usado en los ejemplos en esta memoria, la varilla con alambre devanado se coloca a una presión sustancialmente constante hacia abajo encima del sustrato, y entonces se deposita la solución de polímero mediante pipeta sobre la superficie de sustrato delante de la varilla. Un accionador lineal impulsa la varilla a través de la superficie de sustrato a una 40 tasa constante dispersando el recubrimiento sobre el sustrato. El grosor del recubrimiento húmedo depositado sobre la superficie de sustrato dependerá del diámetro del alambre usado para envolver la varilla. Diámetros de alambre usados van desde 0,05 mm a 0,3 mm que permiten depósitos controlados de película húmeda que van de aproximadamente 4 micrómetros a aproximadamente 24 micrómetros. El recubrimiento se asienta por gravedad en una película de grosor húmedo sustancialmente uniforme, tras lo que se seca el material para retirar el solvente y 45 crear un sustrato recubierto con un grosor de recubrimiento consistente seco y carga de recubrimiento. Aún más sofisticación en la carga de recubrimiento se puede lograr al alterar las propiedades de contenido de sólidos, viscosidad, densidad y tensión superficial de la solución usada. En procesos de rodillo-rodillo se prefiere un método de recubrimiento por troquel de ranura o huecograbado inverso.

Para valorar las propiedades de permeabilidad a aire o cruce de aire de los materiales de membrana en los ejemplos 50 en esta memoria, las muestras de membrana se sellaron en un aparato de prueba. Se aplicó aire presurizado a un lado de la membrana y se registró el flujo de aire a través del material. En una prueba típica, el aire presurizado se aplicó a 3 psi o 20,7 kPa. El caudal de cruce a través de la muestra de prueba se registró en centímetros cúbicos por minuto (cm^3/min). Este valor se puede convertir a un valor de permeabilidad a aire al dividir por la presión aplicada y el área de membrana (45 cm^2 en una prueba típica). La permeabilidad a aire se puede informar en $\text{cm}^3/\text{min}/\text{cm}^2/\text{kPa}$. 55 A menos que se informe de otro modo, las muestras de membrana tenían un cruce de aire de cero, que indica que sustancialmente no había defectos en la capa de recubrimiento de la membrana.

La proporción de transferencia de aire de escape (EATR) proporciona una indicación de la cantidad de gas 60 contaminante que puede pasar a través del material de membrana. Sería deseable que este valor fuera menos del 5 %, y más deseable que fuera menos del 1 %. Óptimamente hay un 0 % de transporte de gas contaminante a través del material. Se desarrolló una prueba para determinar la EATR de la membrana. En esta prueba, de nuevo se colocó una muestra de membrana en un aparato de prueba que separa los dos lados de la membrana, de modo que se pueden proporcionar corrientes independientes de gas en lados opuestos de la membrana. El módulo tenía 65 un área de 33 cm^2 en la que se dirigió flujo de gas sobre lados opuestos de la membrana en una orientación de

contraflujo, los gases fluían a través de 7 canales cada uno de aproximadamente 16 cm de longitud, 1 mm de profundidad y 3 mm de anchura. En un lado de la membrana se pasó una corriente de nitrógeno puro sobre la superficie de la membrana. En el otro lado de la membrana se pasó una corriente de aire sobre la superficie de membrana. El caudal de los gases sobre cada lado de la membrana era igual en cualquier prueba dada, sin embargo se midió transporte en dos caudales para cada muestra, 2000 cm³/min (aproximadamente 1,6 m/s) y 500 cm³/min (aproximadamente 0,4 m/s). A menor flujo, el tiempo de residencia de gases que fluyen sobre las superficies de membrana en el módulo es más largo, y se pueden medir tasas de transporte más altas. El transporte de oxígeno y nitrógeno en esta prueba es una medida de defectos en la capa de recubrimiento. Membranas que tienen un recubrimiento sustancialmente sin defectos deben tener cero EATR en ambos caudales de 2000 cm³/min y 500 cm³/min. La presión diferencial entre las dos corrientes se mantuvo a cero de modo que únicamente ocurre transporte difusivo y transporte no conductivo a través de la membrana. Se colocó un sensor de oxígeno en la salida de la corriente de nitrógeno para medir la concentración de oxígeno. Puesto que se conoce la concentración de oxígeno en aire, y la corriente de nitrógeno no contenía oxígeno en la entrada, el porcentaje de oxígeno que pasa a través de la membrana por difusión se puede informar como:

$$\text{EATR \%} = \{[C(\text{O}_2,1)]/[C(\text{O}_2,2)]\} \times 100$$

donde C se refiere al porcentaje de concentración de oxígeno (O₂) en los puntos 1 y 2, estando el punto 1 en la salida de lado de nitrógeno (medida por el sensor), y estando el punto 2 en la entrada de lado de aire (medido al 20,9 %).

Se desarrolló un procedimiento de prueba de tasa dinámica de transporte de vapor de agua (WVTR) que se diseñó para probar las membranas en condiciones que son similares a aquellas en las que se podrían utilizar. Este aparato de prueba es similar al descrito como prueba dinámica de permeabilidad a humedad por P. Gibon, C. Kendrick, D. Rivin, L. Sicuranza, y M. Charmchi, "An Automated Water Vapor Diffusion Test Method for Fabrics, Laminates, and Films", Journal of Industrial Textiles, vol. 24, n.º 4, págs. 322-345, abril de 1995 y también resumido en ASTM E298 y específicamente en ASTM F2298. Una muestra de membrana se selló en un aparato de prueba con trayectorias de campo de flujo en ambos lados de la membrana para distribuir uniformemente gases sobre ambas superficies de la muestra, estando los gases separados por la membrana. El caudal, la temperatura y la RH de cada corriente de gas de entrada se podían controlar, y las temperaturas y RH de salida de cada corriente de gas se podían medir. Los gases se suministraron y dirigieron en contraflujo sobre las superficies opuestas de la membrana. El área activa de membrana en el aparataje de prueba fue de 33 cm². En una prueba típica isoterma, se suministró una primera corriente de gas (corriente de barrido) a 50 °C y 0 % de RH a la entrada sobre un lado sobre la membrana a 6000 cm³/min (aproximadamente 0,8 m/s). Se suministró una segunda corriente de gas (la corriente de alimentación) a la entrada sobre el otro lado de la membrana a 50 °C y 50 % de RH, y al mismo caudal que el primer gas. El contenido y la temperatura de agua de las dos corrientes se midieron y registraron en las salidas. A partir de estos valores, se determinó la tasa de transporte de agua de la muestra a prueba, en unidades de % en masa por tiempo (g/h). Los resultados también se pueden informar como flujo de agua al dividir por el área de membrana sobre la que ha ocurrido el transporte en unidades de % en masa por área por tiempo (kg/m²/h o en unidades de mol/m²/s). Al dividir el flujo por el diferencial de presión medio calculado de vapor a través de la membrana dentro del módulo de prueba, se puede determinar un valor de permeancia en unidades de % en masa por área por tiempo por diferencial de presión parcial de vapor (mol/m²/s/Pa) y típicamente se informe en unidades de permeancia a gas (GPU) donde 1 GPU = 1x10⁻⁶ cm³ (STP) cm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹). La permeancia se informa como permeancia aparente sin tener en cuenta las capas de frontera de concentración asociadas con vapor de agua en las superficies de membrana. Debido a la escala de los resultados se encontró que era más conveniente informar los datos de transporte de agua como valor de flujo de agua fundente en unidades de kg/m²/día. Para pruebas en las que la temperatura y la RH no estaban en las condiciones estándar de prueba (corriente de alimentación a 50 °C y 50 % de RH), se informó de la temperatura y la humedad. En algunas pruebas se midió el transporte de vapor de agua de membranas con la corriente de alimentación a 25 °C y 50 % de RH. En otras pruebas se varió la humedad relativa de corriente de alimentación.

A fin de medir el transporte de 'contaminantes' a través de membranas de ERV, se usó ácido acético (AA) y etanol como ejemplo de contaminantes VOC para probar la permeabilidad. El método de permeabilidad usado para medir transporte químico en membrana se modificó de la ASTM F-739: Método de Prueba Estándar para Permeabilidad de Líquidos y Gases a través de Materiales de Prendas Protectoras en Condiciones de Contacto Continuo. Se realizó análisis cuantitativo usando un sistema TD-GC.

Los resultados se informaron como porcentaje de la concentración de contaminante medida en la corriente de recogida sobre la concentración de contaminante en la corriente de suministro, según la siguiente ecuación:

$$\text{transporte} = \frac{Q_1 C_{x2}}{Q_2 C_{x3}} \times 100 \%$$

donde Q₁ es el caudal en la corriente de barrido (L/min); Q₂ es el caudal en la corriente de alimentación (L/min); C_{x2} es la concentración de contaminante x en la corriente de barrido (µg/L); y C_{x3} es la concentración de contaminante x

en la corriente de alimentación ($\mu\text{g/L}$). El módulo usado en esta prueba fue el módulo estándar para la prueba ASTM F-739 (fabricado por Pesce Lab Sales). El módulo tenía un área activa con un diámetro de 2,54 cm (1"), 0,785 in² o 5 cm². En cada experimento, se suministraron gases a 600 cm³/min en cada lado de la membrana. Las concentraciones del ácido acético estuvieron típicamente en el intervalo de 100 a 200 ppm en la corriente de alimentación, y las concentraciones de etanol estuvieron típicamente en el intervalo de 200 a 400 ppm en la corriente de alimentación.

La prueba de llama usada se basó en el estándar de prueba de quemado horizontal UL-94HB de Underwriters Laboratories que se diseña para determinar la inflamabilidad de un material. Se cortó una muestra de membrana a 1,25 cm x 12,5 cm. La muestra fue soportada horizontalmente y luego abatida longitudinalmente en un ángulo de 45° respecto la horizontal. Se aplicó una llama de propano de aproximadamente un centímetro de altura al canto corto inferior de la muestra de membrana titulada. La llama fue sostenida hacia la muestra hasta que la dispersión de llama pasó 2,5 cm del material. Después de 2,5 cm del material quemado, se retiró la llama y se permitió que la llama se propagara a través del material. Se registró el tiempo de quemado y la distancia de quemado y se determinó la tasa de quemado en cm/s. Si el material se autoextingue antes de la marca de 10 cm y el material tiene una tasa de quemado de menos de 0,125 cm/s entonces el material pasa la prueba HB.

Las presentes membranas son particularmente adecuadas para uso en intercambiadores de entalpía, pero también pueden ser adecuadas para otras aplicaciones que impliquen intercambio de humedad y opcionalmente calor entre corrientes de gas con poca o sin mezcla de las corrientes de gas a través de la membrana. Tales aplicaciones potenciales incluyen humidificadores de celda de carburante, secado por gas, deshumidificación, humidificación de gas médico, desalinización y humidificación de aeronaves, filtración de agua, separación de gas y recuperación de agua y calor de gases de humos.

Con las presentes membranas preferiblemente se recubre sobre solo una superficie con una capa delgada de polímero permeable a agua para dar una membrana anisótropa como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, se pueden obtener membranas con propiedades y características de transporte de agua diferentes a aplicar los recubrimientos descritos en esta memoria a ambos lados del sustrato, para proporcionar una capa superficial delgada de polímero permeable a agua formada en ambos lados del sustrato.

Las presentes membranas se recubren preferiblemente con un polímero combinado que comprende sPEEK. sPEEK es de la familia de polímeros de poliariletercetona y aunque preferiblemente se usa sPEEK en las presentes membranas, el experto en la técnica identificará que diversas poliariletercetonas se pueden sulfonar y usar de manera similar.

Interpretación de los términos

A menos que el contexto lo requiera claramente de otro modo, por toda la descripción y las reivindicaciones:

- "comprender", "que comprende" y similares se han de interpretar en un sentido inclusivo, a diferencia de un sentido exclusivo o exhaustivo; es decir, en el sentido de "que incluye, pero sin limitación a esto";
- "conectado", "acoplado" o cualquier variante de los mismos, significa cualquier conexión o acoplamiento, ya sea directo o indirecto, entre dos o más elementos; el acoplamiento o la conexión entre los elementos puede ser físico, lógico o una combinación de los mismos;
- "en esta memoria", "anteriormente", "a continuación", y palabras de importancia similar, cuando se usan para describir esta memoria descriptiva se referirán a esta memoria descriptiva como conjunto y no a partes particulares de esta memoria descriptiva;
- "o", en referencia a una lista de dos o más elementos, cubre todas las siguientes interpretaciones de la palabra: cualquiera de los elementos en la lista, todos los elementos en la lista, y cualquier combinación de los elementos en la lista;
- la forma singular "un", "una", "el" y "la" también incluye el significado de cualquier forma plural apropiada.

Palabras que indican direcciones tales como "vertical", "transversal", "horizontal", "hacia arriba", "hacia abajo", "hacia delante", "hacia atrás", "hacia dentro", "hacia fuera", "vertical", "transversal", "izquierdo", "derecho", "delantero", "posterior", "parte superior", "parte inferior", "por debajo", "por encima", "bajo", y similares, usados en esta descripción y las reivindicaciones adjuntas (donde estén presentes) dependen de la orientación específica del aparato descrito e ilustrado. La materia de asunto descrita en esta memoria puede asumir diversas orientaciones alternativas. Por consiguiente, estos términos direccionales no están definidos estrictamente y no se deben interpretar en sentido estrecho.

Donde a un componente (p. ej. un sustrato, conjunto, dispositivo, colector, etc.) se le hace referencia anteriormente, a menos que se indique de otro modo, la referencia a ese componente (incluida una referencia a unos "medios") se debe interpretar como que incluye equivalentes de ese componente, cualquier componente que realiza la función del componente descrito (es decir, que es funcionalmente equivalente), incluidos componentes que no son estructuralmente equivalentes a la estructura descrita que realiza la función en las realizaciones ejemplares ilustradas descritas en esta memoria.

5 En esta memoria se han descrito a modo de ilustración ejemplos específicos de sistemas, métodos y aparatos. Estos son únicamente ejemplos. La tecnología proporcionada en esta memoria se puede aplicar a sistemas distintos de los ejemplos de sistemas descritos anteriormente. Dentro de la práctica de esta invención son posibles muchas alteraciones, modificaciones, adiciones, omisiones y permutaciones. Esta invención incluye variaciones de las realizaciones descritas que serán evidentes al destinatario cualificado, incluidas variaciones obtenidas al: sustituir rasgos, elementos y/o acciones por rasgos, elementos y/o acciones equivalentes; mezclar y hacer coincidir rasgos, elementos y/o acciones de diferentes realizaciones; combinar rasgos, elementos y/o acciones de realizaciones que se describen en la presente memoria con rasgos, elementos y/o acciones de otra tecnología; y/u omitir o combinar rasgos, elementos y/o acciones de realizaciones descritas.

10 Por lo tanto se pretende que las siguientes reivindicaciones adjuntas y reivindicaciones introducidas en adelante sean interpretadas para que incluyan todas dichas modificaciones, permutaciones, adiciones, omisiones y subcombinaciones que se puedan inferir razonablemente. El alcance de las reivindicaciones no debe estar limitado por las realizaciones preferidas presentadas en los ejemplos, sino que debe darse la interpretación más amplia coherente con la descripción como conjunto.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana de transporte de vapor de agua que comprende un sustrato microporoso y una capa selectiva impermeable a aire que recubre sobre una primera superficie del sustrato para formar una película sustancialmente no porosa sobre la misma, la capa selectiva comprende polietere tercetona sulfonada (sPEEK) y acetato de celulosa (CA) en una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de 7:3 a 2:3, en donde el contenido de acetilo del CA está en el intervalo del 20 % al 62 %, el grado de sulfonación de la sPEEK está en el intervalo del 23 % al 100 %, y la capa selectiva tiene un grosor de menos de 5 micrómetros.
2. Una membrana de transporte de vapor de agua según la reivindicación 1, en donde la sPEEK comprende sPEEK en forma de catión.
3. Una membrana de transporte de vapor de agua según la reivindicación 2, en donde del 80 % al 100 % de la sPEEK es en forma de ion de sodio.
4. Una membrana de transporte de vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la carga de recubrimiento de la capa selectiva sobre el sustrato está en el intervalo de 0,5 g/m² a 2,5 g/m².
5. Una membrana de transporte de vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el grosor de la capa selectiva es de 0,75 micrómetros a 1,25 micrómetros.
6. Una membrana de transporte de vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la capa selectiva es suficientemente flexible como para permitir plisado de la membrana sin fracturar la capa selectiva.
7. Una membrana de transporte de vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la permeancia a vapor de agua de la membrana es al menos 9.000 GPU a temperaturas en el intervalo de 25 °C a 50 °C.
8. Una membrana de transporte de vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el cruce de ácido acético a través de la membrana es menor del 1 % a aproximadamente 25 °C y 50 % de humedad relativa.
9. Una membrana de transporte de vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la selectividad de membrana para vapor de agua sobre ácido acético es mayor de 50 a 25 °C y 50 % de humedad relativa.
10. Una membrana de transporte de vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el sustrato es una poliolefina.
11. Una membrana de transporte de vapor de agua según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el sustrato tiene un grosor de 5 micrómetros a 40 micrómetros.
12. Un método para hacer una membrana de transporte de vapor de agua, el método comprende:
 - aplicar una dispersión o solución de recubrimiento que comprende polietere tercetona sulfonada (sPEEK) y acetato de celulosa (CA) a una primera superficie de un sustrato microporoso y permitir que la dispersión o solución de recubrimiento se seque para formar una capa selectiva impermeable a aire como película sustancialmente no porosa sobre la primera superficie del sustrato, en donde la dispersión o solución de recubrimiento comprende una proporción sPEEK:CA (peso:peso) en el intervalo de 7:3 a 2:3, el contenido de acetilo del CA es del 20 % al 62 %, el grado de sulfonación de la sPEEK está en el intervalo del 23 % al 100 %; y en donde la capa selectiva tiene un grosor de menos de 5 micrómetros.
13. Un método según la reivindicación 12, que comprende además intercambiar protones de grupo de ácido sulfónico de la sPEEK por cationes.
14. Un método según la reivindicación 13, en donde del 80 % al 100 % de los protones de grupo de ácido sulfónico del sPEEK se intercambian por iones de sodio.
15. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde el contenido de sólidos de la dispersión o solución de recubrimiento está en el intervalo del 2,5 % al 10 % en peso.

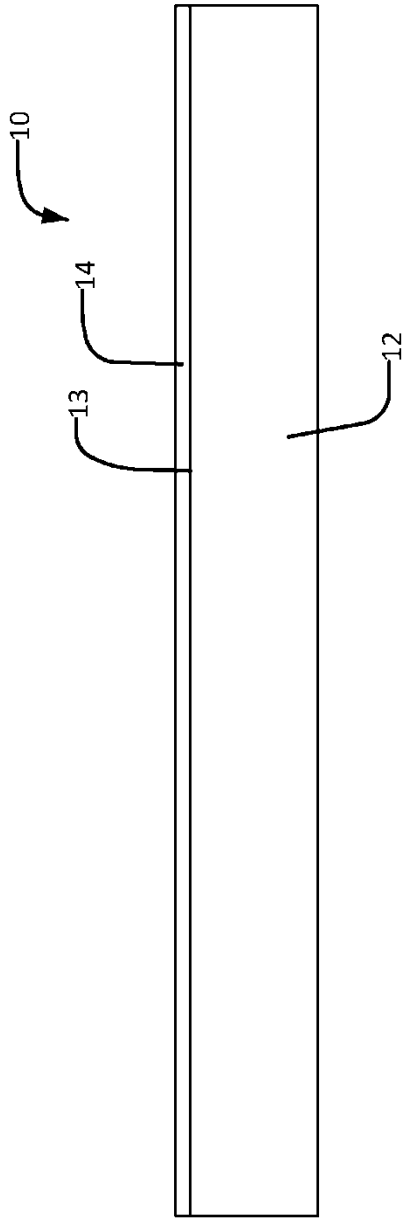


FIG. 1A

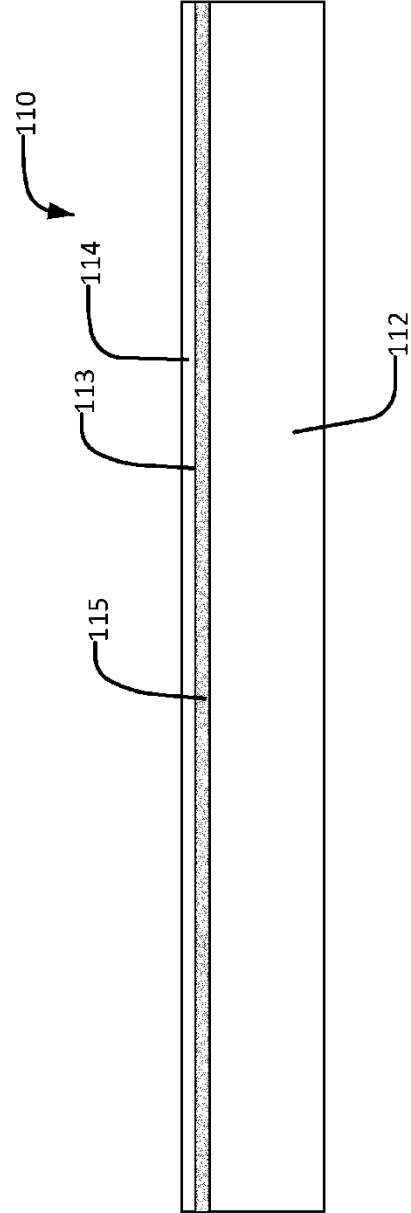
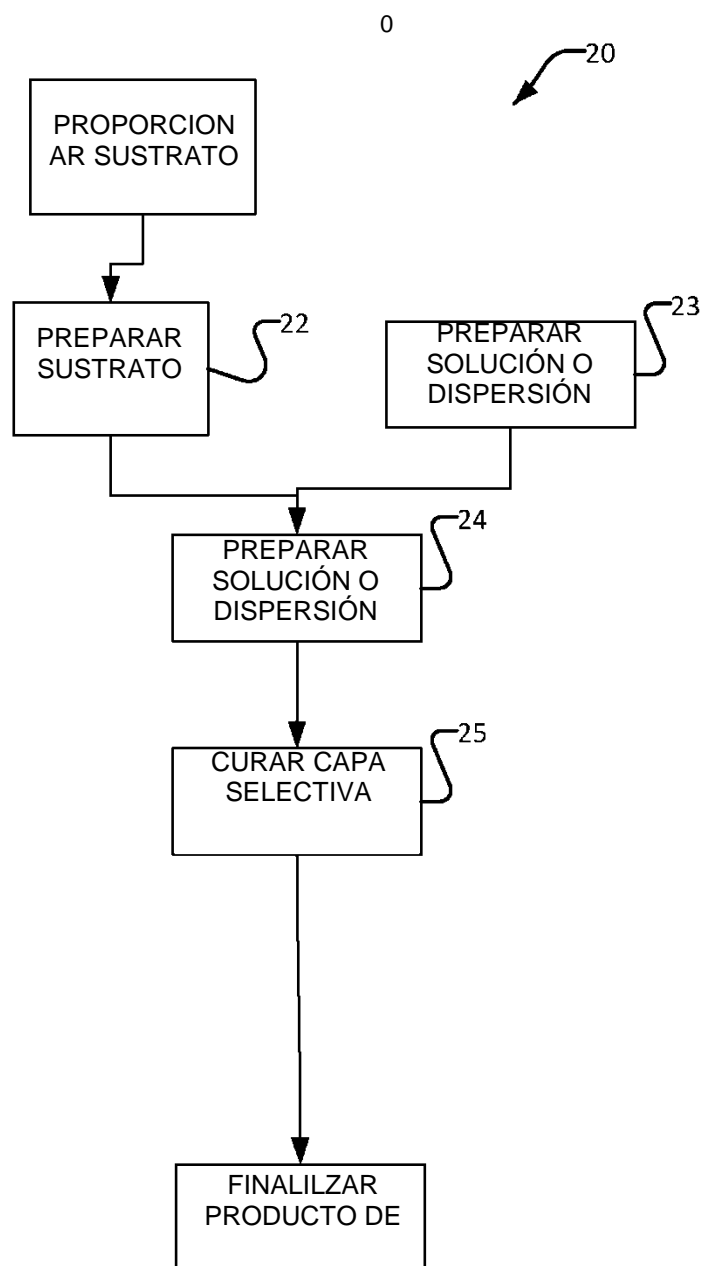


FIG. 1B

**FIG. 2**

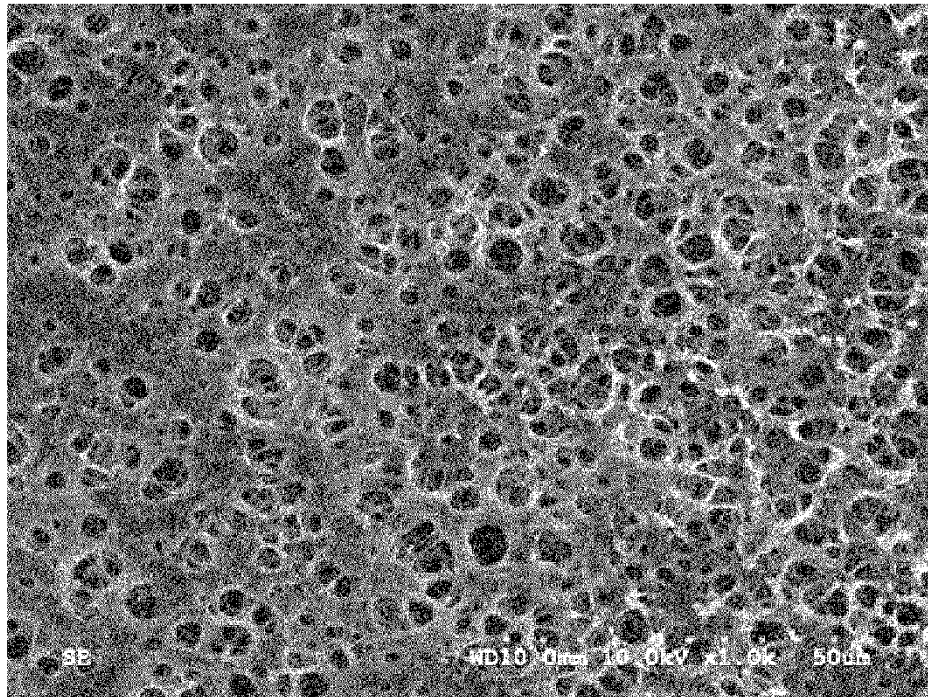


FIG. 3

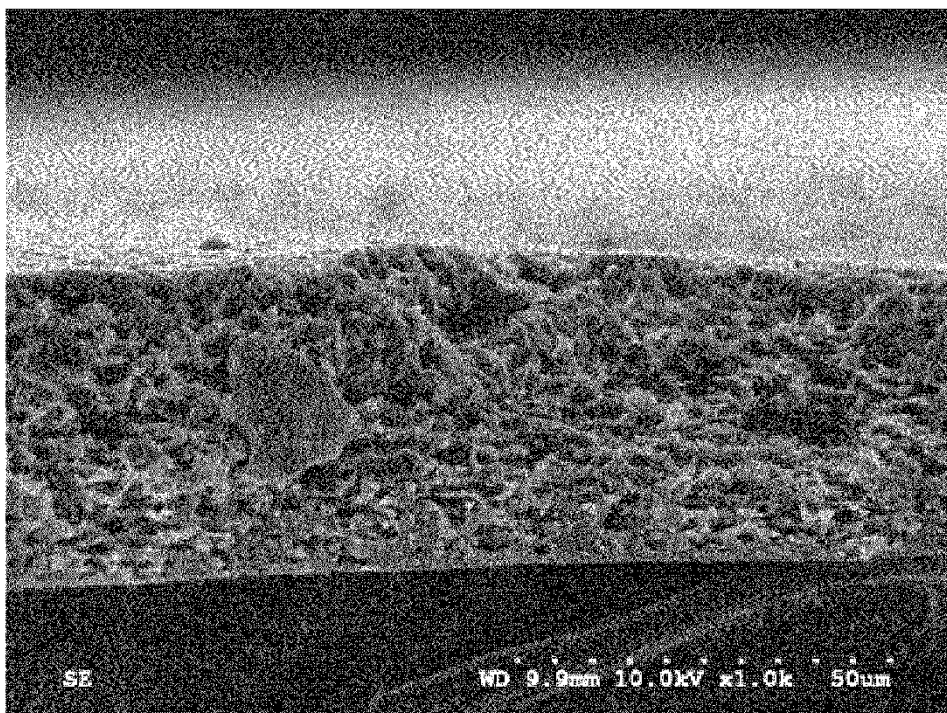


FIG. 4

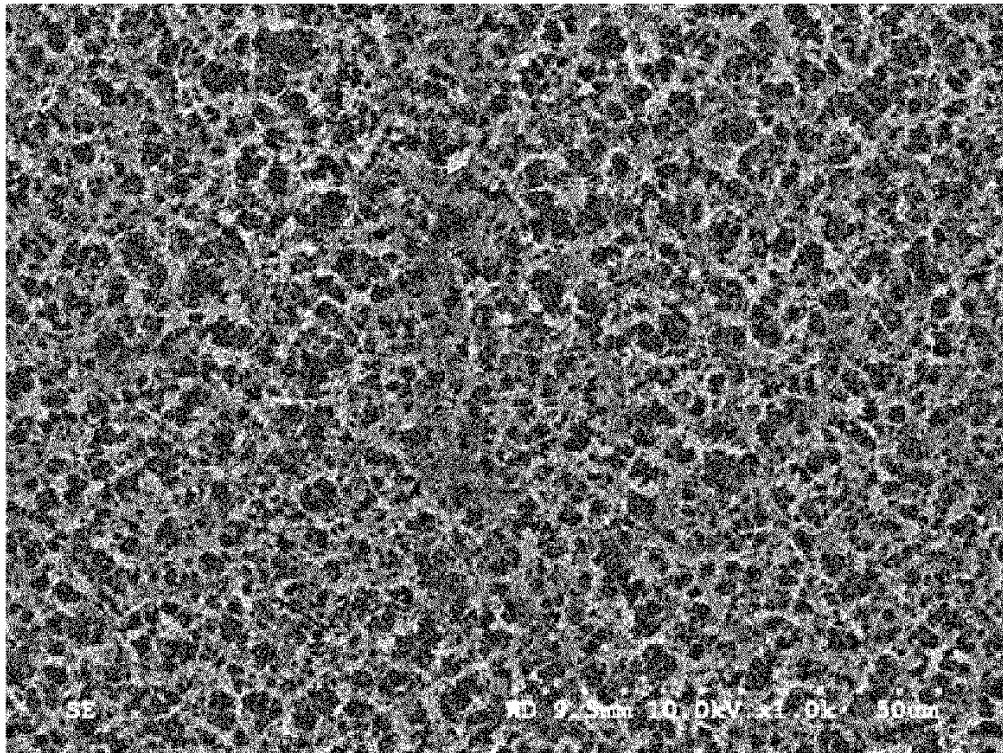


FIG. 5

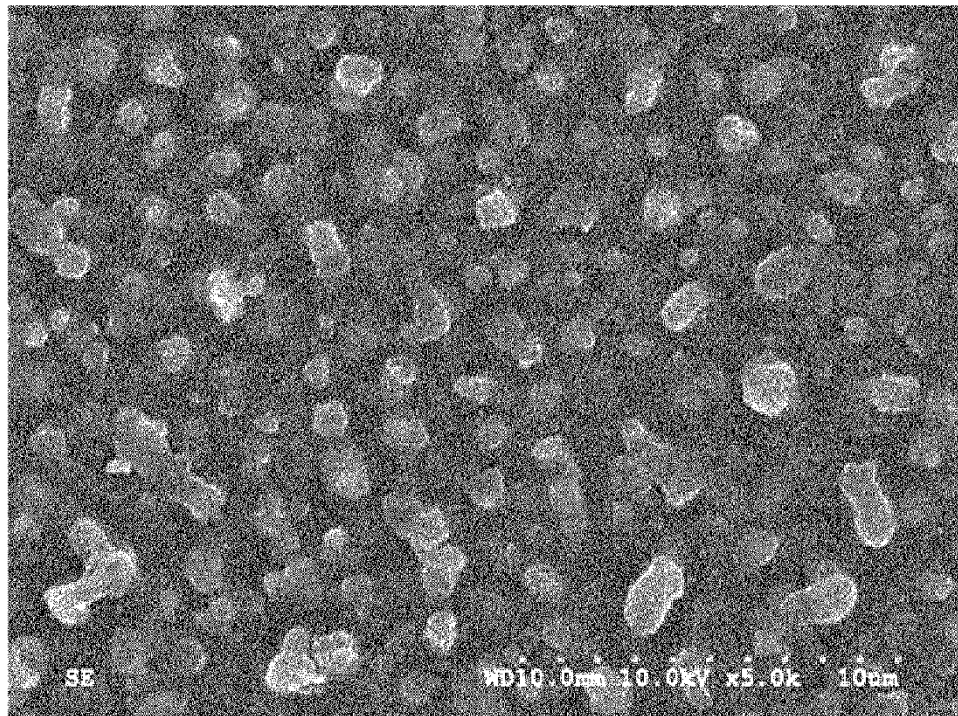


FIG. 6

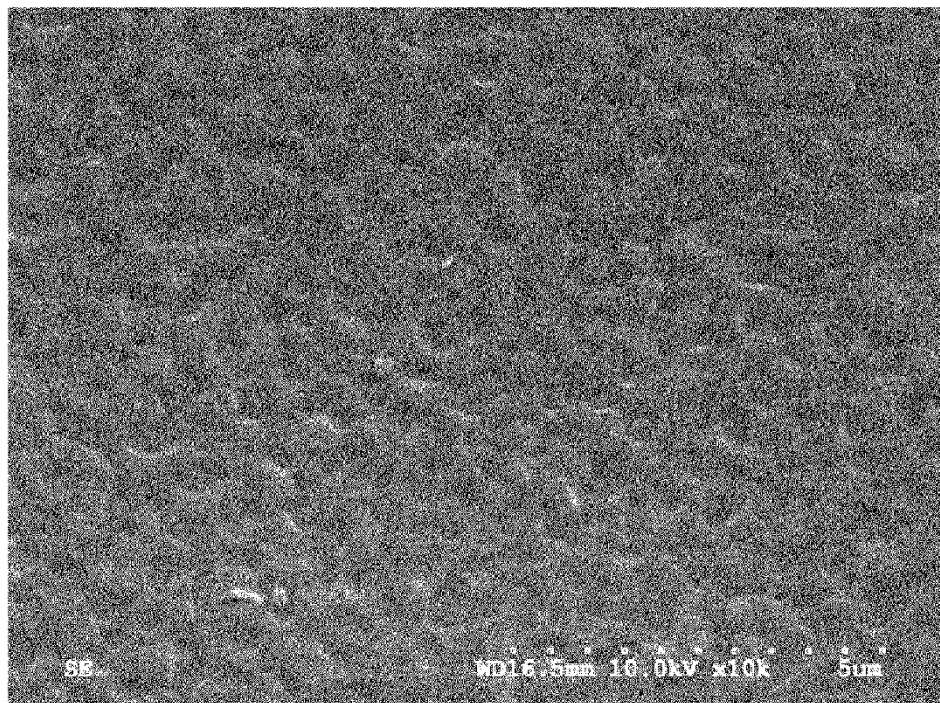


FIG. 7

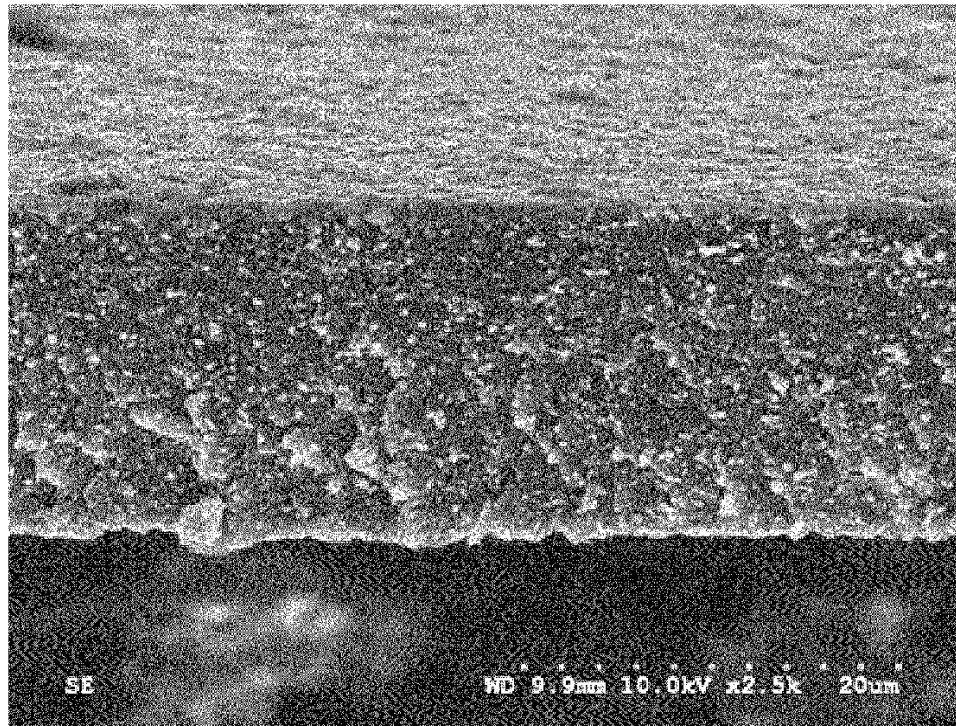


FIG. 8

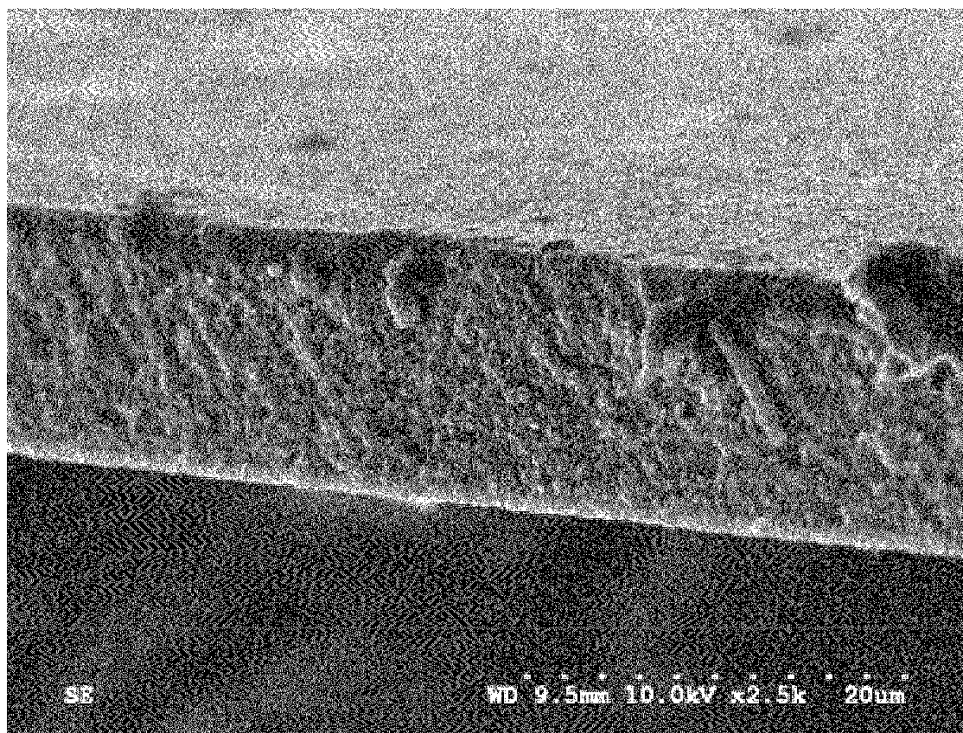


FIG. 9

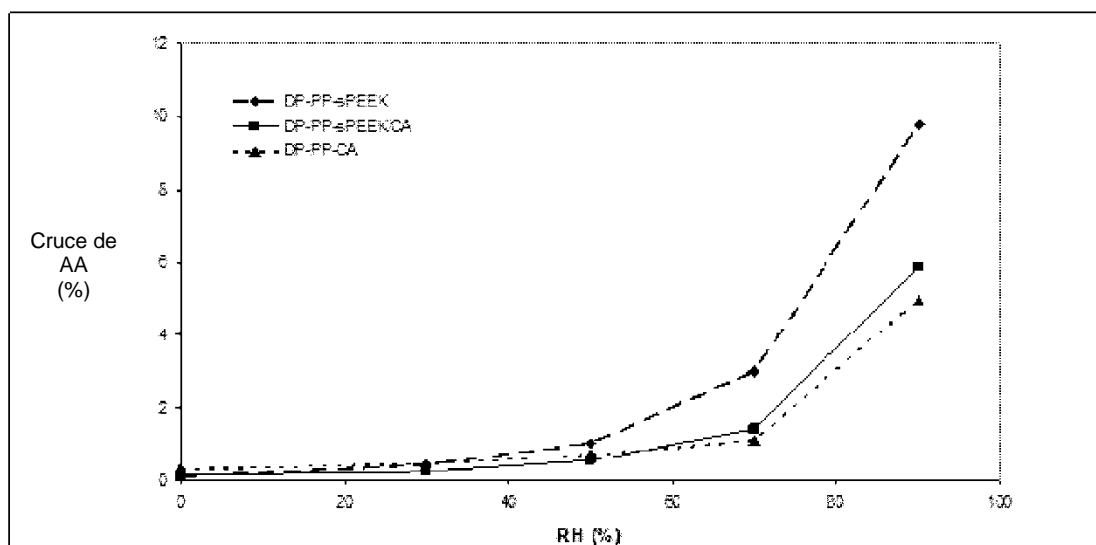


FIG. 10A

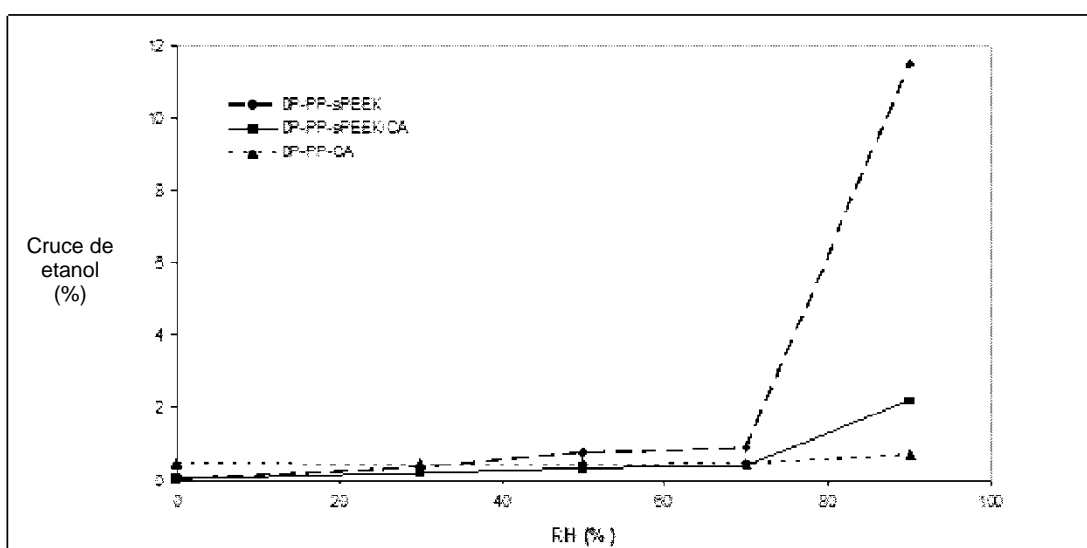


FIG. 10B

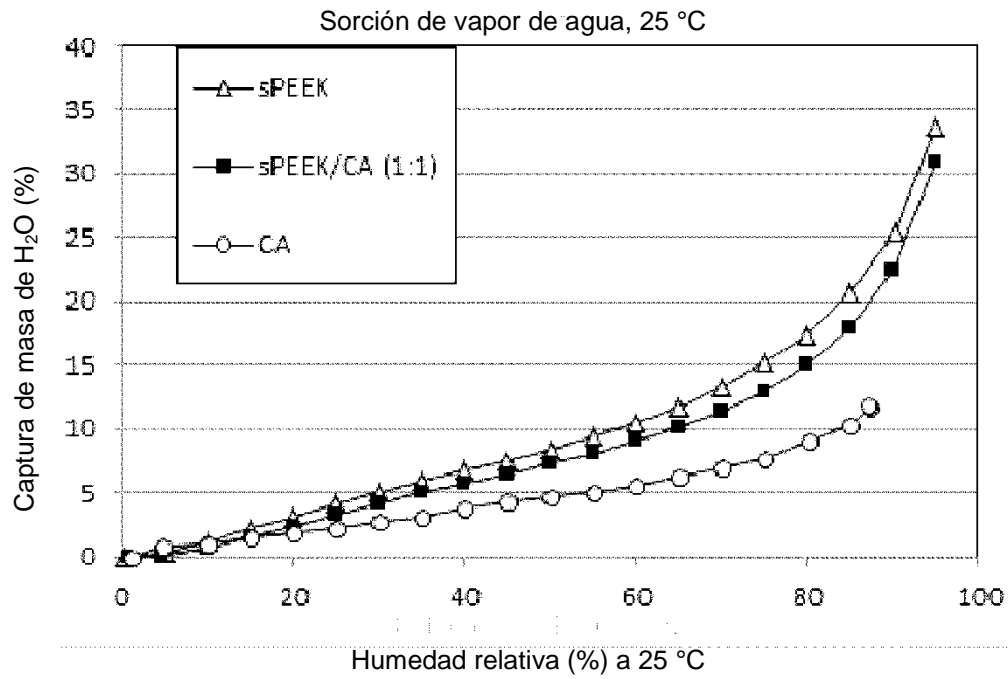


FIG. 11

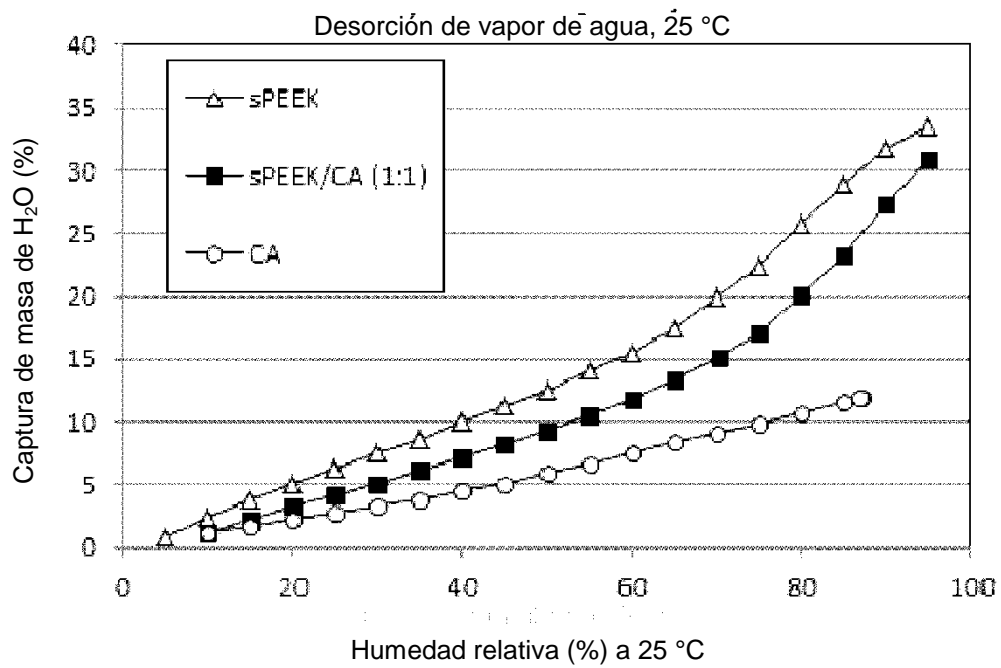


FIG. 12

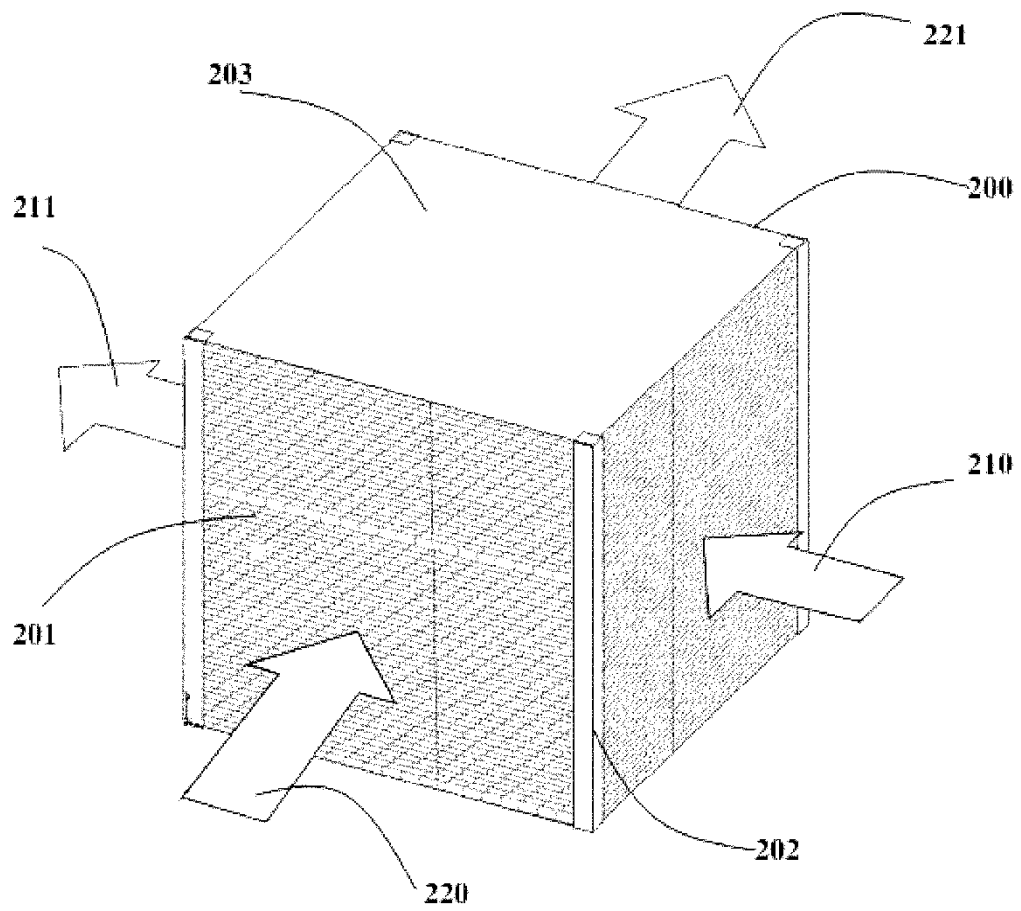


FIG. 13

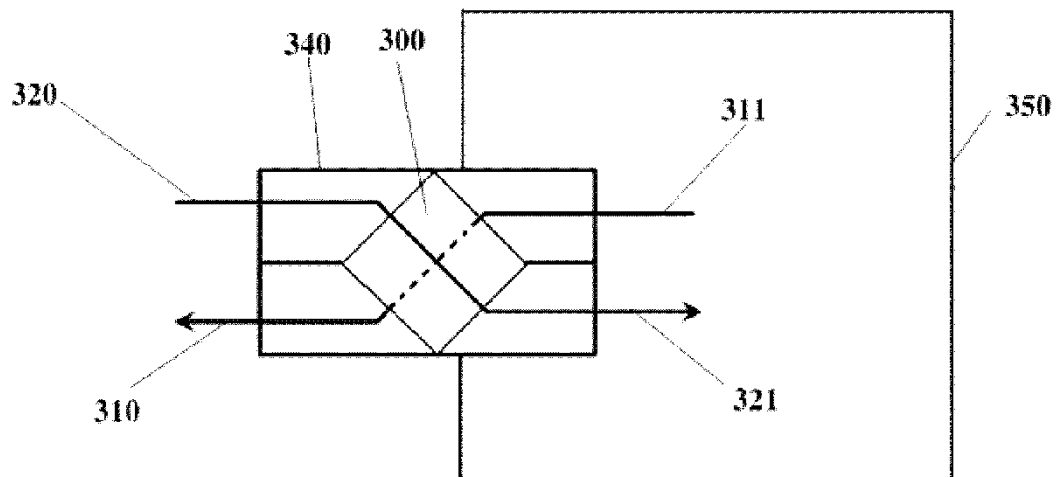


FIG. 14