



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900557228
Data Deposito	20/11/1996
Data Pubblicazione	20/05/1998

Priorità	08/561.514
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	

Titolo

MEMBRANA COMPOSITA INTEGRALE

DESCRIZIONE

La presente invenzione è una domanda completiva (continuation-in-part) della domanda di brevetto numero di serie 08/404,853, registrata il 15 marzo 1995.

CAMPO DELL'INVENZIONE

5 La presente invenzione si riferisce a una membrana composita integrale utile nei processi elettrolitici e in altri processi di separazione chimica.

STATO DELL'ARTE

Le membrane scambiatrici di ioni (IEM) vengono usate nelle pile a combustibile a elettroliti polimerici, come elettroliti solidi. Una membrana, situata fra
10 un catodo e un anodo di una tale pila a combustibile, trasporta i protoni che si formano in prossimità del catalizzatore all'elettrodo a idrogeno verso l'elettrodo a ossigeno, consentendo così di attirare una corrente dalla pila a combustibile. Queste pile a combustibile a elettrolita polimerico sono particolarmente vantaggiose in quanto funzionano a temperature inferiori rispetto alle altre pile a combustibile. Inoltre, queste
15 pile a combustibile a elettroliti polimerici non contengono acidi corrosivi, presenti invece nelle pile a combustibile ad acido fosforico. In questi tipi di pile a combustibile, occorre eliminare il trasferimento in massa di reagenti da un elettrodo all'altro, cioè la percolazione dei fluidi.

Le membrane scambiatrici di ioni vengono anche utilizzate in applicazioni
20 cloroalcaline per separare miscele salmastre per formare gas cloro e idrossido di sodio. Ai fini di una migliore prestazione, le membrane devono preferibilmente trasportare in maniera selettiva gli ioni di sodio attraverso la membrana, respingendo al contempo gli ioni di cloro. Inoltre, la membrana scambiatrice di ioni deve eliminare il trasferimento in massa della soluzione elettrolitica attraverso la membrana, cioè la percolazione dei
25 fluidi.

20 NOV. 1996

MI 96 A 2422

Inoltre, le IEM sono utili nelle aree di dialisi di diffusione, elettrodialisi e nelle separazioni per pervaporizzazione e permeazione di vapore. Le IEM possono anche essere usate per il trasporto selettivo di composti polari da miscele contenenti composti sia polari sia non polari.

5 Le IEM devono avere robustezza sufficiente per essere utili nelle loro varie applicazioni. Spesso, questa esigenza di una maggiore robustezza costringe a realizzare le IEM con una sezione trasversale relativamente spessa o a rinforzare le IEM con tessuti tessuti (macrorinforzi), che portano entrambi a una riduzione della conduttanza ionica delle IEM. Inoltre, le IEM convenzionali presentano un'instabilità dimensionale
10 innata dovuta all'assorbimento di solventi, come per esempio l'acqua. Tale instabilità dimensionale rende le IEM convenzionali sostanzialmente inefficaci per molte applicazioni commerciali.

Il brevetto U.S. n. 3,692,569 si riferisce all'uso di un rivestimento di un copolimero di etilene fluorurato e di un monomero vinilico fluorurato contenente
15 sulfonile su un polimero di fluoro carbonio precedentemente inumidificabile. Il polimero di fluorocarbonio può comprendere polimeri di tetrafluoroetilene. Questo rivestimento fornisce un trattamento locale alla superficie, così da ridurre la tensione superficiale del polimero di fluorocarbonio. Il brevetto U.S. n. 3,692,569 descrive una struttura di percolazione per un fluido.

20 Il brevetto U.S. n. 4,453,991 si riferisce a un processo per fabbricare articoli rivestiti di una composizione liquida di un polimero perfluorurato, dotato di gruppi di solfonati o di acidi solfonici in un mezzo liquido, mettendo in contatto il polimero con una miscela dal 25 al 100% in peso di acqua e dallo 0 al 75% in peso di un secondo componente liquido, come un alcol a basso peso molecolare, in un sistema chiuso. Un
25 tale processo fornisce una struttura multistrato.

Il brevetto U.S. n. 4,902,308 si riferisce a un film di politetrafluoroetile poroso espanso (PTFE) avente le sue superfici, sia esterna sia interna, rivestite di un sale metallico di un polimero scambiatore di perfluoro-cationi. Un tale prodotto composito è permeabile all'aria. Il flusso d'aria di una tale struttura, misurata con densimetro Gurley
5 ASTM D726-58, è di circa 12-22 secondi. Pertanto, questa struttura fornisce la percolazione dei fluidi.

Il brevetto U.S. n. 5,082,472 si riferisce a un materiale composito di una membrana microporosa, come PTFE poroso espanso, in contatto laminare con uno strato continuo di resina scambiatrice di ioni, in cui entrambi gli strati hanno dimensioni
10 di area simili. Le superfici dei nodi e delle fibrille interne del PTFE espanso possono essere rivestite, almeno in parte, con un rivestimento di resina scambiatrice di ioni. Lo strato di PTFE espanso di questa membrana composita conferisce robustezza meccanica alla struttura composita. Tuttavia, l'interno della membrana di PTFE espanso non viene riempito, così da non bloccare il flusso dei fluidi. Pertanto, il brevetto U.S. n. 5,082,472
15 fornisce la percolazione dei fluidi.

I brevetti U.S. n. 5,094,895 e n. 5,183,545 si riferiscono a un articolo permeabile liquido, poroso composito dotato di molti strati di PTFE poroso espanso, legati fra loro, con le superfici interna ed esterna rivestite di un polimero scambiatore di ioni. Un tale articolo composito è particolarmente utile come diaframma nelle pile
20 elettrolitiche. Tuttavia, i diaframmi sono, in sé, strutture di percolazione.

La domanda di brevetto giapponese n. 62-240627 si riferisce a una membrana rivestita o impregnata, costituita da una resina scambiatrice di ioni di tipo perfluorico, e a un film di PTFE poroso, per formare una struttura integrale. Il composto risultante non è del tutto occlusivo. Inoltre, gli insegnamenti di questa richiesta di
25 brevetto non forniscono un'aderenza permanente della resina scambiatrice di ioni alla

superficie interna del film di PTFE.

Resta la necessità di una membrana scambiatrice di ioni composita integrale, robusta, dotata di stabilità chimica e meccanica a lungo termine.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

5 La presente invenzione costituisce un progresso rispetto alle membrane scambiatrici di ioni dell'arte nota. In una forma di realizzazione della presente invenzione, ciò è stato ottenuto mediante una membrana composita comprendente una membrana di politetrafluoroetilene espanso (PTFE) dotata di una microstruttura porosa di fibrille polimeriche. La membrana composita è impregnata con un materiale
10 scambiatore di ioni sull'intera membrana. La membrana di politetrafluoroetilene espanso impregnato ha un numero Gurley superiore a 10.000 secondi. Il materiale scambiatore di ioni impegna sostanzialmente la membrana, così da rendere il volume interno della stessa sostanzialmente occlusivo.

15 La membrana di PTFE espanso può comprendere una microstruttura di nodi interconnessi da fibrille.

Il materiale scambiatore di ioni può essere scelto da un gruppo comprendente resina di acido solfonico perfluorurato, resina di acido carbossilico perfluorurato, alcol polivinilico, benzene divinilico, polimeri a base di stirolo e sali metallici con o senza un polimero. Il materiale scambiatore di ioni può anche essere
20 costituito, almeno in parte, da una polvere, come, ma non limitatamente a, nero di carbonio, grafite, nichel, silice, biossido di titanio e nero di platino.

Scopo della presente invenzione è di fornire un'alternativa perfezionata al macrorinforzo dei materiali ionomerici.

25 Un altro scopo della presente invenzione è di fornire una membrana scambiatrice di ioni avente un'unica struttura integrale che non consente la percolazione

dei fluidi.

Gli aspetti suddetti ed altri ancora verranno chiariti dalla seguente descrizione particolareggiata dell'invenzione, considerata unitamente ai disegni accompagnatori.

5 BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

La Fig. 1 è una sezione trasversale schematica della membrana composta della presente invenzione, completamente impregnata con materiale scambiatore di ioni.

La Fig. 2 è un sezione trasversale schematica della membrana composta della presente invenzione, completamente impregnata con un materiale scambiatore di ioni e comprendente un materiale di supporto unito al primo.

La Fig. 3 è una fotomicrografia, con ingrandimento di 2,5kX di una sezione trasversale di una membrana di PTFE espanso non trattata con materiale scambiatore di ioni.

La Fig. 4 è una fotomicrografia, con ingrandimento di 5,1kX, di una sezione trasversale di una membrana di PTFE espanso impregnata con un materiale scambiatore di ioni, tale per cui il volume interno della membrana è sostanzialmente occluso.

La Fig. 5 è una fotomicrografia, con ingrandimento di 20,0Kx, della sezione trasversale di una membrana di PTFE espanso, composta sostanzialmente di fibrille, senza presenza di nodi, non trattata con materiale scambiatore di ioni.

20 DESCRIZIONE PARTICOLAREGGIATA DELL'INVENZIONE

Come è ben illustrato nella Fig. 1, viene presentata una membrana composta comprendente un materiale di base 4 e un materiale scambiatore di ioni o una resina scambiatrice di ioni 2. Il materiale di base 4 è una membrana definita da una microstruttura porosa caratterizzata da nodi interconnessi da fibrille (Fig. 3), o una da una microstruttura porosa caratterizzata sostanzialmente da fibrille (Fig. 5). La resina

scambiatrice di ioni sostanzialmente impregna la membrana, così da rendere il volume interno occlusivo. La resina scambiatrice di ioni viene fatta aderire robustamente alle superfici sia esterna sia interna della membrana, cioè alle fibrille e/o ai nodi del materiale di base.

5 La membrana composita della presente invenzione può essere usata in varie applicazioni, includendo, ma non limitando a, separazioni chimiche basate sulla polarità; elettrolisi; pile e batterie a combustibile; pervaporazione; separazione di gas; separazione dialitica; elettrochimica industriale, come produzione di cloralcali e altre applicazioni elettrochimiche; uso come catalizzatore superacido; o uso come mezzo
10 nell'immobilizzazione enzimatica, per esempio.

La membrana composita della presente invenzione è uniforme e meccanicamente robusta. Come usato qui, il termine "uniforme" viene definito come un'impregnazione continua con il materiale scambiatore di ioni, tale per cui non esistono fori o altre discontinuità nella struttura composita. La membrana deve essere
15 "occlusiva", intendendosi con ciò che il volume interno della membrana porosa è impregnato in modo tale per cui il volume interno sia riempito del materiale scambiatore di ioni e la membrana finale sia sostanzialmente impermeabile all'aria, avendo un numero Gurley superiore a 10.000 secondi. Un riempimento del 90% o più del volume interno della membrana deve fornire un'occlusione adeguata agli scopi della presente
20 invenzione.

Un materiale di base preferito 4 è costituito da un politetrafluoroetilene espanso (ePTFE), che può essere in accordo con gli insegnamenti del brevetto U.S. n. 3,593,566, qui citato a titolo di riferimento. Un tale materiale di base ha una porosità superiore al 35%. Preferibilmente, la porosità è fra il 70 e il 95%. Preferibilmente lo
25 spessore è tra 0,19 μm (0,06 mils) e 0,02 mm (0,8 mils), e più preferibilmente lo

spessore è fra 0,013 mm (0,50 mils) e 0.019 mm (0,75 mils). Questo materiale è commercialmente prodotto in una varietà di forme da W. L. Gore E Associates, Inc. di Elkton, MD, con il marchio di fabbrica GORE-TEX®. La Fig. 3 mostra una fotomicrografia della microstruttura porosa interna di una forma di realizzazione di tale membrana di PTFE espanso. Come si vede nella figura, la microstruttura porosa comprende nodi interconnessi da fibrille che definiscono un volume interno del materiale base 4. In alternativa, il materiale base 4 può comprendere un materiale di ePTFE avente una microstruttura porosa definita sostanzialmente da fibrille, senza presenza di nodi.

10 Per fabbricare una membrana di ePTFE avente una microstruttura porosa definita sostanzialmente da fibrille senza presenza di nodi, viene usato come materiale grezzo un PTFE avente un contenuto amorfo e un grado di cristallizzazione del 98% almeno. Più particolarmente, può essere usato un PTFE sotto forma di dispersione coagulata o di polvere sottile, come, ma non limitatamente a, FLUON® CD-123 e
15 FLUON® CD-1, prodotti da ICI Americas, Inc. o TEFLON®, in polvere fine, prodotto da E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc. (TEFLON è un marchio di fabbrica registrato della E.I. DuPont de Nemours and Co., Inc.). Queste polveri in dispersione coagulate vengono lubrificate con l'aiuto di un estrusione di idrocarburi, preferibilmente uno spirito minerale inodore, come l'ISOPAR K (prodotto dalla Exxon Corp.) (ISOPAR è un
20 marchio registrato della Exxon Corporation). La polvere lubrificata viene compressa in cilindri ed estrusa in un estrusore a mazza, per formare un nastro. Il nastro viene compresso fra rulli fino a conferirgli uno spessore appropriato, solitamente da 5 a 10 mils. Il nastro bagnato viene stirato trasversalmente fino a 1,5-5 volte la sua larghezza originale. L'aiuto all'estrusione viene eliminato mediante calore. Il nastro essiccato
25 viene poi espanso longitudinalmente fra banchi di rulli in uno spazio riscaldato a una

temperatura che sia al di sotto del punto di fusione del polimero (circa 327° C). L'espansione longitudinale è tale per cui il rapporto fra la velocità del secondo banco di rulli e quella del primo banco è di circa 10-100 a 1. L'espansione longitudinale viene ripetuta con un rapporto di circa 1-1,5 a 1. Dopo l'espansione longitudinale, il nastro
5 viene espanso trasversalmente, a una temperatura inferiore a circa 327° C fino a 1,5 volte, e preferibilmente a 6-15 volte la larghezza dell'estruso originale, impedendo alla membrana una contrazione longitudinale. Mentre è sempre vincolata, la membrana è preferibilmente riscaldata fino a una temperatura superiore al punto di fusione del polimero (circa 342° C) e poi raffreddata. Questa membrana di ePTFE è caratterizzata
10 dalle seguenti proprietà:

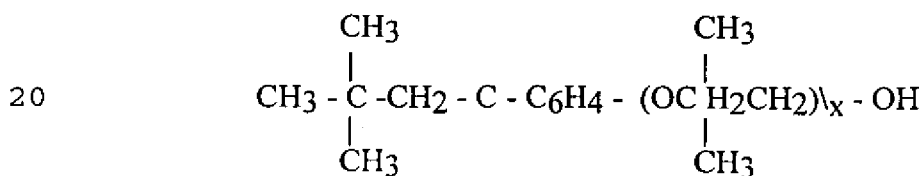
- (a) dimensione media dei pori fra 0,05 e 0,4 micrometri, e preferibilmente meno di 0,2;
- (b) punto di gorgogliamento fra 10 e 60 psi;
- (c) valore della distribuzione della dimensione dei pori fra 1,05 e 1,20;
- 15 (d) resistenza all'esplosione della sfera fra 0,9 e 17 libbre/forza;
- (e) flusso d'aria fra 20 Frazier e 10 secondi Gurley;
- (f) spessore fra 1.32 µm e 25,4 µm ; e
- (g) diametro delle fibre fra 5 e 20 Nm.

Materiali di scambio ionico idonei 2 comprendono, ma non sono limitati a,
20 resina di acido solfonico perfluorurato, resina di acido carbossilico perfluorurato, alcol polivinilico, benzene divinilico, polimeri a base di stirolo e sali metallici con o senza polimero. Una miscela di questi materiali scambiatori di ioni può essere impiegata anche nel trattamento della membrana 4. Solventi idonei per essere usati con il materiale scambiatore di ioni comprendono, per esempio, alcoli, carbonati, THF (tetraidrofurano),
25 acqua e loro combinazioni. Opzionalmente, i materiali scambiatori di ioni possono

essere integrati da polveri finemente divise o altri polimeri (non ionici) per ottenere i compositi finali. Una tale polvere finemente divisa può essere scelta da un'ampia gamma di composti organici e inorganici come, ma non sono limitati a, nero di carbonio, grafite, nichel, silice, biossido di titanio, nero di platino, per esempio, per
5 ottenere ulteriori effetti specifici, come un aspetto estetico diverso (colore), conduttività elettrica, conduttività termica, effetti catalitici o potenziate o ridotte proprietà di trasporto dei reagenti. Esempi di polimeri non ionici comprendono, ma non sono limitati a, poliolefine, altri fluoropolimeri come il polivinilidene (PVDF) o altre resine termoplastiche e termoindurite. Questi polimeri non ionici possono essere aggiunti per
10 aiutare l'occlusione della matrice di substrato, o per aumentare o ridurre le proprietà di trasporto dei reagenti.

Un tensioattivo avente un peso molecolare superiore a 100 è preferibilmente usato con il materiale scambiatore di ioni 2 per assicurare l'impregnazione del volume interno del materiale base 4. Possono essere usati tensioattivi o agenti attivi in superficie
15 aventi una porzione idrofoba e una porzione idrofila.

Un tensioattivo preferito è un materiale non ionico, l'octilfenossipolietossietanolo, avente la struttura chimica:



in cui $x = 10$ (media),

ed è noto come Triton X-100, commercialmente prodotto dalla Rohm &
25 Haas di Filadelfia, PA.

Come si vede con riferimento alla figura 4, la membrana composita finale della presente invenzione ha uno spessore uniforme privo di discontinuità o di fori

puntiformi sulla superficie. Il volume interno della membrana è occluso in modo tale per cui la membrana composita è impermeabile a gas non polari e a un flusso in massa di liquidi.

Opzionalmente, e come illustrato schematicamente nella figura 2, la
5 membrana composita può essere rafforzata con un materiale tessuto o nontessuto 6
legato a un lato del materiale base 4. Idonei materiali tessuti possono comprendere, per
esempio, tele costituite da fibre tessute di politetrafluoroetilene poroso espanso; tele
costituite da polipropilene estruso o orientato o da rete di polipropilene,
commercialmente prodotte dalla Conwed, Inc. di Minneapolis, MN; e materiali tessuti
10 di polipropilene e poliestere, della Tetko Inc, di Briarcliff Manor, New York. Idonei
materiali nontessuti possono comprendere, per esempio, un polipropilene legato in
fiocco della Reemay Inc. di Old Hickory, TN.

La membrana trattata può essere ulteriormente lavorata per eliminare ogni
tensioattivo che possa essere stato usato nella lavorazione del materiale base come qui
15 descritto in dettaglio. Ciò è ottenuto impregnando o immergendo la membrana in una
soluzione di, per esempio, acqua, alcol isopropilico, perossido di idrogeno, metanolo e/o
glicerina. Durante questa fase, il tensioattivo, che era originariamente miscelato in
soluzione con il materiale scambiatore di ioni, viene eliminato. Questa impregnazione o
immersione provoca un leggero rigonfiamento della membrana, tuttavia il materiale
20 scambiatore di ioni rimane entro il volume interno del materiale base 4.

La membrana è ulteriormente trattata mediante ebollizione in un idoneo
agente rigonfiante, preferibilmente acqua, che fa sì che la membrana si gonfi
leggermente nelle direzioni x e y. Ulteriori rigonfiamenti si verificano nella direzione z.
Si ottiene così una membrana composita con una velocità di trasporto di ioni superiore e
25 che è anche robusta. La membrana rigonfiata mantiene la sua integrità meccanica e la

sua stabilità dimensionale, a differenza delle membrane composte soltanto dal materiale scambiatore di ioni. Inoltre, la membrana mantiene le caratteristiche di trasporto di ioni desiderate. Vi è una correlazione fra il contenuto dell'agente di rigonfiamento entro la struttura della membrana e le proprietà di trasporto della membrana. Una membrana
5 rigonfia trasporterà le specie chimiche più rapidamente di una membrana non rigonfia.

Sebbene la membrana abbia un'eccellente stabilità chimica a lungo termine, può essere suscettibile all'avvelenamento da sostanze organiche. Di conseguenza, è spesso auspicabile eliminare tali sostanze organiche dalla membrana. Per esempio, le sostanze organiche possono essere eliminate mediante rigenerazione, in cui la
10 membrana viene fatta bollire in un forte acido, come l'acido nitrico o l'acido cromico.

Per preparare la membrana composita integrale della presente invenzione, una struttura di supporto, come un tessuto di polipropilene può essere prima laminato al materiale base non trattato 4 con qualsivoglia tecnica convenzionale, come la laminazione a rullo caldo, la laminazione a ultrasuoni, la laminazione a adesione o la
15 laminazione ad aria calda forzata, purché la tecnica non danneggi l'integrità del materiale base. Viene preparata una soluzione contenente un materiale scambiatore di ioni in un solvente miscelata con uno o più tensioattivi. La soluzione può essere applicata al materiale base 4 mediante qualsivoglia tecnica di rivestimento convenzionale compreso il rivestimento a rullo avanzante, il rivestimento a rullo
20 invertito, il rivestimento a decorazione continua, il rivestimento a coltello, il rivestimento con rullo spalmatore, nonché immersione, spazzolatura, verniciatura e spruzzatura, purché la soluzione liquida sia in grado di penetrare negli interstizi e nel volume interno del materiale base. L'eccesso di soluzione può essere eliminato dalla superficie della membrana. La membrana trattata viene poi immediatamente posta in un
25 forno per essicare. Le temperature del forno possono variare da 60 a 200 °C, ma

preferibilmente da 120 a 160 °C. L'essiccazione della membrana trattata nel forno fa sì che la resina scambiatrice di ioni aderisca sicuramente alle superfici esterna e interna della membrana, cioè alle fibrille e/o ai nodi del materiale base. Fasi ulteriori di applicazione della soluzione e successiva essiccazione possono essere ripetute finché la
5 membrana diventa completamente trasparente. Tipicamente, sono richiesti da due a otto trattamenti, ma il numero effettivo di trattamenti dipende dalla concentrazione del tensioattivo e dallo spessore della membrana. Se la membrana viene preparata senza una struttura di supporto, entrambi i lati della membrana possono essere trattati contemporaneamente, riducendo così il numero di trattamenti necessari.

10 La membrana trattata in forno viene poi impregnata con un solvente, come quello del tipo sopra descritto, per eliminare il tensioattivo. Poi la membrana viene fatta bollire in un agente rigonfiante a una pressione fra circa 1 e circa 20 atmosfere, provocando così l'aumento della quantità di agente rigonfiante che la membrana trattata è in grado di trattenere.

15 In alternativa, il materiale scambiatore di ioni può essere applicato alla membrana senza l'uso di un tensioattivo. Questa procedura richiede un ulteriore trattamento con la resina scambiatrice di ioni. Tuttavia, questa procedura non richiede che la membrana trattata in forno venga impregnata con un solvente, riducendo così il numero totale delle fasi di processo. Si può anche usare il vuoto per attirare il materiale
20 scambiatore di ioni nella membrana. Il trattamento senza tensioattivo è più facile se il contenuto d'acqua della soluzione viene ridotto. Una parziale riduzione dell'acqua della soluzione è ottenuta mediante lenta evaporazione parziale della soluzione del materiale scambiatore di ioni a temperatura ambiente, seguita dall'aggiunta di un solvente non acquoso. Idealmente, può essere usata una soluzione completamente privata d'acqua.
25 Ciò viene ottenuto in diverse fasi. Anzitutto, il materiale scambiatore di ioni viene

completamente essiccato a temperatura ambiente. La resina risultante viene macinata in polvere sottile. Infine, questa polvere viene ridisciolta in un solvente, preferibilmente una combinazione di metanolo e di isopropanolo.

5 Poiché la membrana composita della presente invenzione può essere resa più sottile di una struttura rinforzata di tessuto o di nontessuto, è possibile trasportare gli ioni a una velocità superiore a quella ottenuta precedentemente, con soltanto un leggero abbassamento delle caratteristiche di selettività della membrana.

Le seguenti procedure di prova sono state usate su campioni preparati secondo gli insegnamenti della presente invenzione.

10 **PROCEDURE DI PROVA**

PROVA A TRAZIONE

Le prove a trazione furono effettuate su un dispositivo di prova per prove a trazione Instron Modello 1122, secondo ASTM D 638-91. I parametri della macchina erano stati impostati come segue:

15 Velocità del telaio: 0,423 cm/sec

Gamma di carico a pieno: 222,4 N

Umidità (%): 50

Temperatura: 22,8°C

Distanza di presa: 6,35 cm

20 I campioni furono bollati in conformità al Tipo (II) di ASTM D638. I campioni avevano una larghezza di 0,635 cm e una lunghezza di riferimento di 2,54 cm.

SPESSORE

Lo spessore del materiale base fu determinato con l'uso di calibro a forchetta (Johannes Kafer Co. Model No. F1000/302). Le misurazioni furono effettuate in almeno
25 quattro zone di ciascun campione. Lo spessore della membrana composita essiccata fu

ottenuto anche con l'uso del calibro a forchetta. Gli spessori dei campioni gonfiati non poterono essere misurati con il calibro a forchetta a causa della compressione o dell'acqua residua sulla superficie della membrana rigonfia. Non fu possibile effettuare neanche le misurazioni degli spessori delle membrane rigonfie con l'uso di un
5 microscopio elettronico a scansione a causa delle interferenze con gli agenti rigonfianti.

VELOCITA' DI TRASMISSIONE DEL VAPORE DI UMIDITA' (MVTR)

Una soluzione di acetato di potassio, avente una consistenza pastosa, fu preparata con acetato di potassio e acqua distillata. (Questa pasta può essere ottenuta, per esempio, combinando 230 g di acetato di potassio con 100 g di acqua.) Questa
10 soluzione fu posta in un contenitore di polipropilene da 133 ml, con diametro interno di 6,5 cm alla bocca. Fu ottenuta una membrana di politetrafluoroetilene espanso (ePTFE) avente una MVTR minima di circa $85000 \text{ g/m}^2 - 24 \text{ h}$ come testata con il metodo descritto nel brevetto U.S. n. 4,862,730 di Crosby. L'ePTFE fu sigillato a caldo alle
15 labbra del contenitore per creare una barriera microporosa ermetica, a prova di perdita, contenente la soluzione.

Un'analogha membrana di ePTFE fu montata sulla superficie di un bagno d'acqua. L'assemblaggio del bagno d'acqua fu controllato a $23^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$, utilizzando un locale a temperatura controllata e un bagno a circolazione d'acqua.

Prima di effettuare la procedura di prova della MVTR, un campione da
20 testare fu fatto condizionare a una temperatura di 23°C e a una umidità relativa del 50%. Il campione da testare fu posto direttamente sulla membrana di ePTFE montata sulla superficie del bagno d'acqua e lasciato equilibrare per 15 minuti prima dell'introduzione nell'assemblaggio del contenitore.

L'assemblaggio del contenitore fu pesato al più vicino $1/1000 \text{ g}$ e fu posto
25 in maniera inversa sul centro del campione di prova.

Il trasporto d'acqua fu ottenuto mediante una forza di spinta definita dalla differenza di umidità relativa esistente fra l'acqua nel bagno d'acqua e la soluzione salina satura dell'assemblaggio del contenitore invertito. Il campione fu provato per 10 minuti e l'assemblaggio del contenitore fu poi rimosso e pesato di nuovo entro 1/1000 g.

5 L'MVTR del campione fu calcolato dall'aumento ponderale dell'assemblaggio del contenitore e venne espresso in grammi di acqua per metro quadrato di area superficiale del campione per 24 ore.

FORZA DI SPELLAMENTO

La forza di spellamento o test di robustezza dell'aderenza della membrana
10 furono effettuati su campioni di membrana preparati con supporti rinforzati. Furono preparati campioni di prova aventi dimensioni 7,62 cm x 8,89 cm (3" x 3.5"). Un nastro di vinile con doppio rivestimento (tipo - #419 prodotto dalla 3M Company di Saint Paul, Minnesota), avente una larghezza di 2,54 cm (1") fu posto sui bordi di una lastra di acciaio al cromo da 10,2 cm x 10,2 cm (4" x 4"), così che il nastro copriva tutti i
15 bordi della piastra. Il campione di membrana fu poi montato sopra il lato esposto dell'adesivo del nastro e fu applicata una pressione in modo da fissare adesivamente il campione alla lastra di cromo.

La lastra e il campione furono poi installati in posizione orizzontale in una macchina di prova a trazione Instron modello n. 1000. Un telaio superiore della
20 macchina di prova di trazione fu abbassato in modo che le ganasce della macchina di prova si chiudessero piatte e strette sul campione. Il telaio superiore fu poi lentamente sollevato tirando il campione di membrana dal supporto rinforzato. Quando la membrana si staccava dal supporto rinforzato, il test era completo. La forza di adesione fu valutata dalla forza media necessaria per staccare la membrana dal supporto
25 rinforzato.

CONDUTTANZA IONICA

La conduttanza ionica della membrana fu testata usando un sistema di prova tipo Palico 9100-2. Il sistema di prova consisteva in un bagno di acido solforico 1-molare a una temperatura costante di 25° C. Furono immerse nel bagno quattro sonde usate per dare corrente e per misurare la tensione mediante una tecnica di misurazione standard "Kelvin" a quattro terminali. Un dispositivo capace di trattenere un separatore, come la membrana da testare, fu posizionato fra le sonde. Anzitutto fu introdotto nel bagno un segnale di corrente a onda quadrata, senza un separatore in luogo, e fu poi misurata la tensione risultante dell'onda quadrata. Ciò ha fornito un'indicazione della resistenza del bagno acido. La membrana campione fu poi posta in un dispositivo di contenimento della membrana e nel bagno fu introdotto un secondo segnale di corrente a onda quadra. La risultante tensione dell'onda quadra fu misurata fra le sonde. Questa era una misurazione della resistenza dovuta alla membrana e al bagno. Sottraendo questo numero dal primo, si ottenne la resistenza dovuta alla sola membrana.

15 STABILITA' DIMENSIONALE

L'espansione invertita nella direzione x e y dopo disidratazione fu misurata usando un analizzatore tipo Thermomechanical Analyzer 2940, prodotto dalla TA Instruments, Inc., New Castle, DE. Questo strumento fu usato per applicare una predeterminata forza a un campione che era stato bollito in acqua per 30 minuti. Una sonda al quarzo messa in contatto con il campione misurava ogni cambiamento lineare nel campione a mano a mano che si essiccava. Un campione fu posto in un contenitore e poi essiccato a 75° C per più di 10 minuti. Il cambiamento dimensionale (cioè la contrazione) fu registrato come percentuale del peso originale.

PERDITA PONDERALE CON LA TEMPERATURA

25 Un analizzatore ad alta risoluzione TGA 2950, Thermogravimetric

Analyzer, prodotto dalla TA Instruments (New castle, DE), fu usato per determinare la perdita ponderale dei campioni in relazione alla temperatura. Questa perdita ponderale è un'indicazione del contenuto d'acqua del campione ionomerico.

SELETTIVITA'

5 Due soluzioni di KCl, con concentrazioni rispettivamente 1-molare e 0,5-molare, furono separate usando le membrane della presente invenzione. Due elettrodi di riferimento a calomelano (prodotti da Fischer Scientific, Pittsburgh PA, numero di catalogo 13-620-52) furono posti in ciascuna soluzione e la differenza di potenziale fra le membrane fu registrata usando un multimetro digitale (prodotto dalla Hewlett
10 Packard, Englewood California, numero di catalogo HP34401A). I valori ottenuti corrispondono alla differenza di attività dello ione di cloro nella membrana e vengono ridotti per la velocità di migrazione degli anioni attraverso le membrane. Pertanto i valori ottenuti forniscono un'indicazione della selettività della membrana. Quanto più alta è la tensione misurata, tanto migliore è la selettività della membrana.

15 TEST DEL PUNTO DI GORGOGLIAMENTO

I liquidi con energie libere di superficie inferiori a quella del PTFE poroso stirato possono essere costretti a uscire dalla struttura con l'applicazione di una pressione differenziale. Questa fuoriuscita avviene anzitutto attraverso i percorsi più ampi. Un passaggio viene poi creato attraverso il quale può avvenire il flusso in massa
20 dell'aria. Il flusso d'aria si presenta come una corrente costante di piccole bolle attraverso lo strato liquido alla sommità del campione. La pressione alla quale avviene il primo flusso d'aria in massa è chiamata punto di gorgogliamento e dipende dalla tensione superficiale del fluido di prova e dalle dimensioni dell'apertura maggiore. Il punto di gorgogliamento può essere usato come una misura relativa della struttura di
25 una membrana e viene spesso correlato con alcuni altri tipi di criteri prestazionali, come

l'efficienza di filtrazione.

Il punto di gorgogliamento fu misurato secondo le procedure di ASTM F316-86. Come liquido umidificante per riempire i pori del campione di prova fu usato alcol isopropilico.

5 Il punto di gorgogliamento è la pressione dell'aria necessaria per spostare l'alcol isopropilico dai pori più larghi del campione di prova e per creare la prima corrente continua di bolle rilevabili mediante il loro affioramento attraverso uno strato di alcol isopropilico che copre i mezzi porosi. Questa misurazione fornisce una valutazione delle dimensioni massime dei pori.

10 DIMENSIONI DEI PORI E DISTRIBUZIONE DELLE DIMENSIONI DEI PORI

Le misurazioni delle dimensioni dei pori vengono effettuate mediante il porometro Coulter Porometer™, prodotto dalla Coulter Electronics, Inc., Hialeh, FL. Il porometro Coulter è uno strumento che fornisce una misurazione automatizzata delle
15 distribuzioni delle dimensioni dei pori in mezzi porosi usando il metodo dello spostamento di liquido (descritto in ASTM Standard E 1298-89). Il porometro determina la distribuzione delle dimensioni dei pori di un campione aumentando la pressione dell'aria sul campione e misurando il flusso risultante. Questa distribuzione è una misura del grado di uniformità della membrana (cioè, una distribuzione stretta sta a
20 significare che vi è poca differenza tra le dimensioni dei pori più piccoli e più grandi). Il porometro calcola anche le dimensioni dei pori del flusso medio. Per definizione, metà del flusso di fluido nel filtro avviene attraverso pori che sono al di sopra o al di sotto di queste dimensioni. E' questa la dimensione media dei pori del flusso, che viene assai spesso collegata ad altre proprietà del filtro, come la ritenzione di polveri in una
25 corrente di liquido. La dimensione massima dei pori è spesso collegata al punto di

gorgogliamento, in quanto il flusso d'aria di massa viene visto anzitutto attraverso il poro più largo.

TEST DELLO SCOPPIO DELLA SFERA

Questo test misura la robustezza relativa di un campione determinando il carico massimo a rottura. Il campione viene testato con una sfera di un pollice di diametro, mentre è bloccato con morsetti tra due lastre. Il materiale viene disposto teso nel dispositivo di misura e la pressione viene applicata con la sonda a scoppio di sfera. Viene registrata la pressione alla rottura.

DATI SUL FLUSSO DELL'ARIA

Il test del flusso di aria Gurley misura il tempo in secondi per 100 cc di aria che fluiscono attraverso un campione da un pollice quadrato a 4,88 pollici di pressione d'acqua. Il campione è misurato in un densimetro Gurley (ASTM 0726-58). Il campione è posto fra le piastre di bloccaggio. Il cilindro viene poi delicatamente abbassato. Il temporizzatore automatico (o cronometro) viene usato per registrare il tempo (secondi) necessario perché uno specifico volume come sopra detto venga spostato dal cilindro. Questo tempo è il numero Gurley.

Il test del flusso d'aria Frazier è simile, ma è usato soprattutto per membrane più sottili o aperte. Il test registra flussi in piedi cubi per minuto per piede quadrato di materiale a 0,5 pollici di pressione dell'acqua. Il flusso d'aria può anche essere misurato mediante porometro Coulter. In questa prova, l'operatore può scegliere qualsivoglia pressione da un'ampia gamma. Il porometro può anche effettuare un test di tenuta alla pressione, che misura il flusso d'aria durante una curva di pressione discendente.

PRESUPPOSTI DEGLI ESEMPI

Come gli esperti del settore possono comprendere, la presente invenzione fornisce una membrana composita integrale. Nella presente invenzione non vi sono

superfici porose esposte.

La membrana composita integrale della presente invenzione può essere vantaggiosamente impiegata in processi elettrolitici e separazioni chimiche. In unità di elettrodialisi del tipo a piastra e telaio, la membrana della presente invenzione prenderebbe il posto delle attuali membrane a scambio di cationi. Questa membrana potrebbe essere del tipo laminato su uno schermo spaziatore secondo una specifica applicazione. A causa della più elevata conduttanza di questa membrana ottenibile con membrane più sottili, un'unità di elettrodialisi potrebbe usare una quantità inferiore di membrana per ottenere una data velocità di flusso, risparmiando così spazio e costi. Se l'attrezzatura viene dotata di questa membrana, le esigenze di tensione si ridurrebbero a una data corrente oppure una corrente più alta potrebbe essere utilizzata a una data tensione. Inoltre, in un sistema di dialisi per diffusione, una data unità utilizzante la membrana della presente invenzione fornirebbe un flusso maggiore.

Una pila a combustibile utilizzante la membrana della presente invenzione funziona a una tensione superiore per una data intensità di corrente a causa della migliore conduttanza ionica delle versioni più sottili della membrana della presente invenzione.

A causa del migliore trasporto d'acqua attraverso la membrana della presente invenzione, si può ottenere un'alta corrente limitante con una minore umidificazione del gas combustibile rispetto alle membrane utilizzate finora. Per esempio, la membrana della presente invenzione ha una resistenza di $0,044 \text{ ohm/cm}^2$. A una densità di corrente di 1 A/cm^2 , ciò provoca una caduta di tensione di circa 44 mV, o un miglioramento di circa 99 mV nella tensione della pila rispetto alle membrane di NAFION 117 che hanno una resistenza di $0,143 \text{ } \Omega\text{-cm}^3$. (NAFION è un marchio registrato della E.I. DuPont de Nemours and Co., Inc.). Quale è qui usato, il termine NAFION 117 significa una

membrana avente uno spessore di 7 mils di acido perfluorosolfonico/tetrafluoroetilene (TFE)/copolimero. Cio' può ridurre le perdite di circa 99 mW/cm^2 in queste condizioni operative per la resistenza. Se la tensione operativa della pila aumenta da 500 mV a 599mV, l'efficienza della tensione della pila aumenterebbe dal 41% al 49% dell' 1,23V
5 teorico. La diminuzione di resistenza interna della pila permette di progettare pile più piccole o più efficienti.

Senza voler limitare lo scopo della presente invenzione, l'apparecchiatura e il metodo di produzione della presente invenzione possono essere meglio compresi facendo riferimento ai seguenti esempi. Tutti i campioni di ePTFE forniti nei seguenti
10 esempi furono fabbricati secondo gli insegnamenti del brevetto US n. 3,593,566. Più particolarmente, l'ePTFE aveva le seguenti proprietà materiali:

	<u>TIPO 1</u>	<u>TIPO 2</u>
Gurley (sec)	3,3	0,9
Punto di gorgogliamento (psi)	28,3	32,6
Massa/area (g/m^2)	6,1	4,4
Densità (g/cc)	0,65	0,77
Carico massimo longitudinale (libbre)	1,76	2,18
Carico massimo trasversale (libbre)	2,33	1,31

Come gli esperti dell'arte potranno valutare, le membrane di ePTFE possono essere fabbricate con un'ampia gamma di valori di proprietà fisiche, con gamme che
15 superano di gran lunga i due esempi sopra riportati.

Esempio 1

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils), fu montata su un cerchietto da ricamo di legno di 6 pollici di diametro. Fu

preparata una soluzione di materiale scambiatore di ioni/tensioattivo comprendente il 95% in volume di una resina di copolimero acido perfluorosolfonico/tetrafluoroetilene (in forma H⁺, composta essa stessa dal 5% di resina di copolimero acido perfluorosolfonico/tetrafluoroetilene, 45% di acqua e un 50% di una miscela di alcoli a basso peso molecolare, commercialmente prodotti dalla E.I. DuPont de Nemours, Inc., con il marchio di fabbrica NAFION® tipo NR-50 (1100 EW) (nel seguito "NR-50") e un 5% di tensioattivo nonionico di ottilfenossipolietossietanolo (Triton X-100, commercialmente prodotto dalla Rohm & Haas di Filadelfia, PA). Questa soluzione è stata spazzolata su entrambi i lati della membrana per impregnare e occludere sostanzialmente il volume interno della membrana stessa. Il campione fu poi essiccato in forno a 140 ° C per 30 secondi. La procedura fu ripetuta due volte per occludere completamente il volume interno. Il campione fu poi impregnato con isopropanolo per 5 minuti per eliminare il tensioattivo. Dopo il risciacquo con acqua distillata e dopo aver lasciato essiccare il campione a temperatura ambiente, fu applicato uno strato finale di soluzione di materiale scambiatore di ioni/tensioattivo. La membrana umida fu poi nuovamente essiccata in forno a 140° C per 30 secondi e impregnata con isopropanolo per 2 minuti. La membrana fu infine bollita in acqua distillata per 30 minuti a pressione atmosferica per far gonfiare la membrana trattata. I numeri Gurley per questo materiale sono riassunti alla Tabella 3. Le velocità conduttive ioniche sono riassunte alla Tabella 4. La resistenza a trazione è illustrata alla Tabella 2. Il cambiamento ponderale percentuale di questo campione è riportato alla Tabella 6. In seguito, la membrana gonfiata fu fatta essiccare fino a uno stato deidratato in forno a 140° C per 30 secondi. Lo spessore della membrana composita essiccata fu misurato e risultò essere approssimativamente lo stesso spessore del materiale di base.

25 Esempio 2

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) e un densimetro Gurley con flusso d'aria di 2-4 secondi, fu posta sopra una rete di polipropilene prodotta dalla Conwed Plastics Corp. di Minneapolis, MN. I due materiali furono legati tra loro su un laminatore con pressione di 10 psig, una velocità di 15 piedi per minuto e una temperatura di 200° C. Non furono usati adesivi. Il campione di membrana rinforzata fu poi posto su un cerchietto da ricamo di legno da 6 pollici. Fu preparata una soluzione del 96% in volume di resina di copolimero acido perfluorosulfonico/TFE in alcol, e del 4% tensioattivo non ionico Triton X-100. Questa soluzione fu spazzolata soltanto su un lato della membrana per occludere sostanzialmente il volume interno della membrana. Il campione fu essiccato in forno a 130° C. Questa procedura fu ripetuta altre tre volte per occludere completamente il volume interno della membrana. Il campione fu poi cotto in forno a 140 ° C per 5 minuti. Il campione fu imbevuto di isopropanolo per 5 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu poi bollita in acqua distillata per 30 minuti a pressione atmosferica, per far gonfiare la membrana trattata. I numeri Gurley per questo materiale sono riassunti nella Tabella 3.

Di questo campione fu testata la resistenza alla spellatura secondo il metodo sopra descritto. La forza di legame lineare risultò essere di 1450 kg/m^2 (2,06 lb./sq.in.).

Esempio 3

Una membrana di ePTFE TIPO 2, con spessore di 0,01 mm (0,5 mils) fu montata su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. Una soluzione del 100% in volume di NR-50 fu spazzolata su entrambi i lati della membrana, senza l'aggiunta di alcun tensioattivo, per occludere sostanzialmente il volume interno della membrana. Il campione poi posto in forno a 140° C per essiccare. Questa procedura fu ripetuta altre quattro volte finché la membrana fu completamente trasparente e il volume

interno della membrana completamente occluso. Il campione fu poi bollito in acqua distillata per 30 minuti a pressione atmosferica, per provocare il rigonfiamento della membrana trattata. I numeri Gurley per questo materiale sono riassunti alla Tabella 3.

Esempio 4

5 Una membrana di ePTFE TIPO 2, con spessore di 0,01 mm (0,5 mils) fu montata su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. Fu preparata una soluzione del 95% in volume di NR-50 e 5% di tensioattivo non ionico, Triton-X100. La soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana, con spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30
10 secondi. Tre strati aggiuntivi di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo, per occludere completamente il volume interno della membrana stessa. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu sciacquata in acqua distillata e fu lasciata essiccare a temperatura ambiente. Fu applicato poi un trattamento finale della soluzione. La membrana umida fu
15 essiccata in forno a 140° C per 30 secondi e poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Infine, la membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti. Le velocità di trasmissione del vapore dell'umidità per la membrana trattata furono misurate e sono riassunte nella Tabella 1.

Esempio 5

20 Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) fu montata su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. Il flusso d'aria del densimetro Gurley per questa membrana fu di 2-4 secondi. Fu preparata una soluzione del 95% in volume di NR-50 e del 5% di Triton-X100. La soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana, con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu
25 eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati

aggiuntivi di soluzione furono applicati nello stesso modo. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Dopo risciacquo con acqua distillata ed essiccazione a temperatura ambiente, fu applicato poi uno strato finale di soluzione. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi, poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Questo materiale non fu bollito. Non si verificò alcun rigonfiamento se non un rigonfiamento minimo durante l'eliminazione del tensioattivo. La velocità di conduzione ionica di questo materiale è presentata nella Tabella 4.

Esempio 6

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) fu montata su un cerchietto da ricamo di plastica del diametro di 5 pollici. Il flusso d'aria del densimetro Gurley per questa membrana fu di 2-4 secondi. Fu preparata una soluzione del 95% di NR-50 e del 5% di Triton-X100. La soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Due strati aggiuntivi di soluzione furono applicati nello stesso modo per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Dopo risciacquo con acqua distillata ed essiccazione a temperatura ambiente, fu applicato uno strato finale di soluzione. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi e poi immersa in isopropanolo per 2 minuti per eliminare il tensioattivo. Il campione fu risciacquato ed essiccato a temperatura ambiente.

Questo campione fu pesato prima di essere montato sul cerchietto di plastica da 5 pollici. Dopo il trattamento, fu rimosso dal cerchietto e pesato nuovamente. Il contenuto di polimero scambiatore di ioni fu calcolato direttamente determinando il cambiamento ponderale prima e dopo il trattamento. Il contenuto di scambiatore di ioni per questo campione risultò essere di 98,4 mg o 7,77 g per metro quadrato di membrana.

Esempio 7

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu posta sopra una rete di polipropilene prodotta dalla Applied Extrusion Technologies, Inc. di Middletown, Delaware. I due materiali furono legati insieme su un laminatore con una pressione di 10 psig, una velocità di 15 piedi per minuto e una temperatura di 200°C. Il campione rinforzato fu poi montato su un cerchietto da ricamo di legno del diametro di 6 pollici. Fu preparata una soluzione comprendente quanto segue: 95% in volume di NR-50, contenente il 5% in peso di resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE in una miscela di solvente con meno del 25% d'acqua, preferibilmente del 16-18% d'acqua e quanto restava era una miscela di isopropanolo e propanolo normale e un 5% di tensioattivo non ionico Triton X-100. La soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana, con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati aggiuntivi di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu sciacquata con acqua distillata e fu lasciata essiccare a temperatura ambiente. Fu applicato un trattamento finale della soluzione materiale e scambiatore di ioni/tensioattivo. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi e poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Infine la membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti.

Esempio 8

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. Fu preparata una soluzione

comprendente quanto segue: il 95% di NR-50, contenente il 5% in peso di resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE in una miscela di solvente di meno del 25% d'acqua, preferibilmente del 16-18% d'acqua e il restante essendo una miscela di isopropanolo e propanolo normale; e il 5% di tensioattivo non ionico Triton X-100. La
5 soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana, con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati aggiuntivi di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu risciacquata con acqua distillata e fu lasciata essiccare a
10 temperatura ambiente. Fu applicato un trattamento finale della soluzione. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi e poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Infine la membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti.

Esempio 9

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75
15 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. La membrana fu anzitutto immersa in una soluzione consistente del 25% di tensioattivo non ionico Triton X-100, il 25% d'acqua, il 50% di alcol isopropilico. Infine, una soluzione di NR-50 fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu
20 eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati aggiuntivi di soluzione di tensioattivo seguiti da uno strato di soluzione NR-50 furono applicati alla membrana nello stesso modo per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu risciacquata con acqua distillata e lasciata
25 essiccare a temperatura ambiente. Un trattamento finale di materiale scambiatore di

ioni/tensioattivo fu applicato alla membrana. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi, poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Infine la membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti.

Esempio 10

5 Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. La membrana fu anzitutto immersa in una soluzione consistente del 25% di tensioattivo non ionico Triton X-100, il 25% d'acqua, il 50% di alcol isopropilico. Infine, una soluzione del 95% in peso di 10 NR-50, contenente il 5% in peso di resina acido perfluorosulfonico copolimero /TFE in una miscela assorbente di meno del 25% d'acqua, preferibilmente del 16-18% di acqua, il restante essendo una miscela di isopropanolo e propanolo normale, fu spazzolato su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati aggiuntivi di 15 soluzione di tensioattivo seguiti da uno strato di soluzione NR-50 furono applicati alla membrana nello stesso modo per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu risciacquata con acqua distillata e lasciata essiccare a temperatura ambiente. Un trattamento finale di soluzione NR-50 fu applicato. La 20 membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi, poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Infine la membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti.

Esempio 11

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu posta in cima a una rete 25 di polipropilene. I due materiali furono legati fra loro su un laminatore con pressione di

10 psig, una velocità di 15 piedi al minuto e una temperatura di 200°C. Il campione rinforzato fu poi montato su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. La membrana fu anzitutto immersa in una soluzione consistente del 25% di tensioattivo non ionico Triton X-100, del 25% d'acqua e del 50% di alcol isopropilico. Infine, una
5 soluzione di NR-50 fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati aggiuntivi di soluzione tensioattiva seguiti da soluzione NR-50 furono applicati alla membrana nello stesso modo per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2
10 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu risciacquata con acqua distillata e lasciata essiccare a temperatura ambiente. Un trattamento finale di soluzione NR-50 fu applicato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi, poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Infine la membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti.

15 Esempio 12

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. Una soluzione consistente del 5% in peso di resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE in una miscela di
20 solvente di meno del 25% d'acqua, preferibilmente del 16-18% d'acqua, il restante essendo una miscela di isopropanolo e propanolo normale, fu fatta evaporare lentamente a temperatura ambiente. La resina risultante fu macinata in polvere, con mortaio e pestello. Questa resina fu poi sciolta in metanolo a basso calore (meno di 70 °C). La soluzione finale conteneva il contenuto di resina originale in un solvente base di
25 metanolo tale per cui il contenuto di resina della soluzione era del 5% in peso. La

soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana, con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati aggiuntivi di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo, per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu
5 bollita in acqua distillata per 5 minuti.

Esempio 13

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. Una soluzione comprendente il
10 5% in peso di resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE, in una miscela di solvente di meno del 25% d'acqua, preferibilmente del 16-18% d'acqua, il restante essendo una miscela di isopropanolo e propanolo normale fu lasciata evaporare lentamente a temperatura ambiente. La resina risultante fu macinata in polvere, con mortaio e pestello. Questa resina fu poi sciolta in metanolo a basso calore (meno di
15 70°C). La soluzione finale conteneva il contenuto di resina originale in un solvente base di metanolo tale per cui il contenuto di resina della soluzione era del 5% in peso. Questa soluzione fu usata per preparare una nuova soluzione, costituita dal 95% di soluzione di resina disidratata e dal 5% di tensioattivo non ionico Triton X-100. La soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu
20 eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Due strati aggiuntivi di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu poi immersa in isopropanolo per 2 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu risciacquata con acqua distillata e lasciata essiccare a temperatura ambiente. Un trattamento finale di
25 soluzione di resina/tensioattivo non ionico Triton X-100 fu applicato. La membrana

umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi, poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Infine, la membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti.

Esempio 14

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75
5 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un
cerchietto di legno da ricamo del diametro di 6 pollici. Una soluzione comprendente il
5% in peso di resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE, in una miscela di
solvente di meno del 25% d'acqua, preferibilmente del 16-18%, il restante essendo una
miscela di isopropanolo e propanolo normale, fu lasciata evaporare parzialmente
10 lentamente a temperatura ambiente. Prima che tutto il solvente evaporasse, il liquido
viscoso fu mescolato con metanolo. Il contenuto d'acqua della soluzione risultante fu
valutato al 5%. Il contenuto di resina della soluzione fu del 5%. La soluzione fu
spazzolata su entrambi i lati della membrana con spazzola di schiuma e l'eccesso fu
eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati
15 aggiuntivi di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo per occludere
completamente il volume interno della membrana. La membrana fu bollita in acqua
distillata per 5 minuti.

Esempio 15

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75
20 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu posta sopra una rete di
polipropilene. I due materiali furono legati fra loro su un laminatore con pressione di 10
psig, una velocità di 15 piedi al minuto e una temperatura di 200°C. Il campione
rinforzato fu poi montato su un telaio da ricamo di legno del diametro di 6 pollici. Una
soluzione consistente del 5% in peso di resina acido perfluorosulfonico/copolimero
25 TFE, in una miscela di solvente di meno del 25% d'acqua, preferibilmente del 16-18%

d'acqua, il restante essendo una miscela di isopropanolo e propanolo normale, fu lasciata evaporare parzialmente lentamente a temperatura ambiente. Prima che tutto il solvente evaporasse, il liquido viscoso fu mescolato con metanolo. Il contenuto d'acqua della soluzione risultante fu valutato al 5%. Il contenuto di resina della soluzione fu del 5%.

5 La soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati aggiuntivi di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti.

10 Esempio 16

Una membrana di ePTFE TIPO 1, con spessore nominale di 0,02 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto da ricamo di legno del diametro di 6 pollici. Una soluzione consistente del 5% in peso di resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE in una miscela di
15 solvente di meno del 25% d'acqua, preferibilmente del 16-18% d'acqua, il restante essendo una miscela di isopropanolo e propanolo normale, fu lasciata evaporare parzialmente lentamente a temperatura ambiente. Prima che tutto il solvente fosse evaporato, il liquido viscoso fu mescolato con metanolo. Il contenuto d'acqua della soluzione risultante fu valutato al 5%. Il contenuto di resina della soluzione fu del 5%.

20 Questa soluzione fu usata per preparare una nuova soluzione, comprendente il 95% di resina a basso tenore d'acqua e il 5% del tensioattivo non ionico Triton X-100. La nuova soluzione fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Due strati addizionali di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso
25 modo per occludere completamente il volume interno della membrana. La membrana fu

poi immersa in isopropanolo per 2 minuti per eliminare il tensioattivo. La membrana fu risciacquata con acqua distillata e lasciata essiccare a temperatura ambiente. Un trattamento finale della nuova soluzione fu applicato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi, poi immersa in isopropanolo per 2 minuti. Infine, la
5 membrana fu bollita in acqua distillata per 5 minuti.

Esempio 17

Fu tagliato un telaio termoplastico e una membrana di ePTFE fu posta in una posizione centrale del telaio. La membrana di ePTFE fu sigillata a caldo al telaio. La membrana fu poi trattata secondo l'Esempio 1. In alternativa, una membrana
10 fluoroionomerica, realizzata secondo l'Esempio 1, fu fissata meccanicamente entro un telaio.

Questa soluzione composita fluoroionomerica "intelaiata" ha un'utilità in quanto fornisce una costruzione unitaria che può essere posta in un dispositivo, che, oltre a servire come mezzo scambiatore di ioni, può anche servire come sigillante fra
15 vari componenti di un assemblaggio a pila.

Esempio 18

Polvere fine di TEFLON® fu miscelata con spirito minerale ISOPAR K a una velocità 115cc per libbra di polvere sottile. La polvere lubrificata fu compressa in un cilindro ed estrusa in estrusore a mazza a 70°C per ottenere un nastro. Il nastro fu
20 tagliato in due rulli, stratificati fra loro e compressi fra rulli a uno spessore di 0,030 pollici. In seguito, il nastro fu stirato trasversalmente fino a 2,6 volte la sua larghezza originale. L'ISOPAR K fu eliminato mediante riscaldamento a 210°C. Il nastro asciutto fu dilatato longitudinalmente fra banchi di rulli in una zona calda riscaldata a 300°C. Il rapporto di velocità del secondo banco di rullo rispetto al primo banco di rulli fu di 35:1
25 e quello del terzo banco di rulli rispetto al secondo banco di rulli fu di 1,5:1, per un

totale di dilatazione longitudinale di 52:1, ottenendo così un nastro dello spessore di 3,5 pollici. Questo nastro fu scaldato a 295°C ed dilatato trasversalmente 13,7 volte la in larghezza, mentre veniva bloccato per impedirne il ritiro e poi scaldato a 365°C mentre era sempre bloccato. Questo processo produsse una membrana a ragnatela, una
5 microstruttura porosa composta sostanzialmente di fibrille e priva di nodi.

Esempio 19

Una membrana di ePTFE, con spessore nominale di 0,6 mm (2,2 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 6-9 secondi, fu montata su un cerchietto da ricamo di legno del diametro di 6 pollici. Una soluzione consistente del 5% in peso di
10 ionomero, come resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE in un solvente quale metanolo, fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati addizionali di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo, per occludere completamente il volume interno della membrana.

15 Esempio 20

Una membrana di ePTFE, con spessore nominale di 0,8 mm (3 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 6-9 secondi, fu montata su un cerchietto da ricamo di legno del diametro di 6 pollici. Una soluzione comprendente il 5% in peso di
20 ionomero, come resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE in un solvente quale metanolo, fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati addizionali di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo, per occludere completamente il volume interno della membrana.

Esempio 21

25 Una membrana di ePTFE, con spessore nominale di 0,75 mm (0,02 mils) e

un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto da ricamo di legno del diametro di 6 pollici. Una soluzione comprendente il 5% in peso di ionomero, come la resina acido perfluorosulfonico/copolimero TFE di 1100 EW in un solvente quale il metanolo, fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati addizionali di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo, per occludere completamente il volume interno della membrana. Una seconda membrana composita, preparata nello stesso modo, usando tuttavia un acido perfluorosulfonico/copolimero TFE di 950 EW in un solvente come metanolo, Le due membrane furono poi combinate (lamine) mediante calore e pressione. Per esempio, a 190 °C (375°F) @ 100 psi per 1 minuto in una pressa riscaldata o con una disposizione analoga in un rullo scaldato.

Esempio 22

Una membrana di ePTFE, con spessore nominale di 0,002 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto da ricamo di legno del diametro di 6 pollici. Una soluzione di alcol comprendente il 5% in peso di ionomero e una polvere finemente divisa come nero di carbonio (10%) fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati addizionali di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo, per occludere completamente il volume interno della membrana. Il composto finale aveva un aspetto scuro.

Esempio 23

Una membrana di ePTFE, con spessore nominale di 0,002 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, fu montata su un cerchietto da

ricamo di legno del diametro di 6 pollici. Una soluzione comprendente il 5% in peso di ionomero fu spazzolata su entrambi i lati della membrana con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati addizionali di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo, per occludere completamente il volume interno della membrana. Questa
5 membrana composita fu poi combinata (laminata) a un'altra membrana di ePTFE, con spessore nominale di 0,002 mm (0,75 mils) e un flusso d'aria del densimetro Gurley di 2-4 secondi, mediante calore e pressione (per esempio 190°C [375°F] @ 100 psi) usando una pressa riscaldata o una disposizione analoga.

10 Una soluzione comprendente il 5% in peso di ionomero, come la resina acido perfluorosulfonico/copolimero in un solvente quale il metanolo, fu spazzolata su un lato della membrana di ePTFE con una spazzola di schiuma e l'eccesso fu eliminato. La membrana umida fu essiccata in forno a 140° C per 30 secondi. Tre strati addizionali di soluzione furono applicati alla membrana nello stesso modo, per occludere
15 completamente il volume interno della membrana di ePTFE. Fu così formata una membrana composita integrale più spessa.

Esempi comparati

Fu ottenuto NAFION 117, una membrana a scambio cationico di acido perfluorosulfonico, film non rinforzato di 1100 peso equivalente, prodotto dalla E.I.
20 DuPont de Nemours Co., Inc., avente uno spessore nominale riferito di 0,18 mm (7 mils). I campioni, originariamente in stato idratato gonfio, furono misurati nelle direzioni x e y e pesati.

Senza voler limitare l'ambito della presente invenzione, i dati raccolti dalle prove sulle membrane scambiatrici di ioni realizzate in accordo con le procedure dei
25 precedenti esempi sono riassunti nelle tabelle seguenti. Come gli esperti del settore

potranno valutare, queste tabelle rivelano che la membrana scambiatrice di ioni della presente invenzione ha una conduttanza ionica superiore e una stabilità dimensionale eccezionale rispetto alle membrane scambiatrici di ioni convenzionali. Inoltre, la membrana della presente invenzione ha una buona resistenza meccanica allo stato non gonfio e conserva gran parte della sua forza meccanica allo stato gonfio, laddove le
5 membrane convenzionali vengono sostanzialmente indebolite dall'idratazione.

TABELLA 1

Velocità di trasmissione dei vapori d'umidità

10

Campione ID *	MVTR (g/m ² -24h)
4	25.040
NAFION 117	23608

* Le misurazioni sono state ottenute su campioni allo stato gonfio

TABELLA 2

Test di trazione

15

Campione ID	Stress normalizzato @ carico max (psi)	
	M-Dir	XM-Dir
Esempio 1	4706	2571
NAFION 117 *	2308	1572
Esempio 6	4988	3463
NAFION 117 **	4314	3581

* il campione è stato bollito in acqua distillata per 30 minuti

** il campione è stato testato come ricevuto dalla E.I. DuPont de Nemours, Inc.

TABELLA 3

5 Numeri di Gurley

Campione ID	Spessore (mm) [*]	Materiale base Gurley No. (sec)	Numero Gurley membrana gonfia finale
1	0,02	2-4	Occlusione totale
2	0,02	2-4	Occlusione totale
3	0,01	2-4	Occlusione totale

* le misurazioni dello spessore sono state ottenute su campioni prima del rigonfiamento allo stato secco.

10

TABELLA 4

Conduttanza ionica

Campione ID	Conduttanza ionica (mhos / cm ²)
Esempio 1	22,7
NAFION 117 [*]	7,0
Esempio 5	8,5
NAFION 117 ^{**}	4,7

15 * Il campione è stato bollito in acqua distillata per 30 minuti

** il campione è stato testato come ricevuto dalla E.I. DuPont de Nemours, Inc.

TABELLA 5

Perdita di peso con la temperatura

Campione ID	Peso finale (% del peso orig. @ 100°C)
Esempio 1	72
NAFION 117*	75
Esempio 6	98
NAFION 117**	98

5 * Il campione è stato bollito in acqua distillata per 30 minuti

** il campione è stato testato come ricevuto dalla E.I. DuPont de Nemours, Inc.

TABELLA 6

Selettività

Campione ID	Selettività (millivolts)
NAFION 117, asciutto	16,3
NAFION 117, bollito	10,8
Esempio 1, bollito	3,8
Esempio 2, asciutto	15,7

10

TABELLA 7

	Direzione trasversale	Direzione della macchina
Esempio 1	2,95%	2,90%
NAFION 117	11,80%	10,55%

Sebbene alcune forme di realizzazione della presente invenzione riportate a titolo di esempio siano state descritte in modo particolareggiato, gli esperti dell'arte si renderanno prontamente conto che molte modifiche sono possibili senza allontanarsi materialmente dai nuovi insegnamenti e vantaggi descritti nella presente invenzione. Di
5 conseguenza, tutte queste modifiche sono da intendersi incluse entro l'ambito della presente invenzione, come definita dalle seguenti rivendicazioni.

RIVENDICAZIONI

1. Membrana composita comprendente:

(a) una membrana di politetrafluoroetilene espanso avente una microstruttura porosa di fibrille polimeriche; e

5 (b) un materiale scambiatore di ioni impregnato nella membrana, la membrana di politetrafluoroetilene espanso impregnata avendo un numero Gurley superiore a 10.000 secondi, in cui il materiale scambiatore di ioni impregna sostanzialmente la membrana, così da rendere il volume interno della membrana sostanzialmente occlusivo.

10 2. Membrana composita di cui alla rivendicazione 1, in cui la membrana comprende una microstruttura di nodi interconnessi da fibrille.

15 3. Membrana composita di cui alla rivendicazione 1, in cui il materiale scambiatore di ioni è scelto da un gruppo comprendente: resina di acido sulfonico perfluorurato, resina di acido carbossilico perfluorurato, alcol polivinilico, benzene divinilico, polimeri a base di stirolo e sali metallici.

4. Membrana composita di cui alla rivendicazione 1, in cui il materiale scambiatore di ioni è costituito almeno in parte da una polvere.

5. Membrana composita di cui alla rivendicazione 4, in cui la polvere è almeno in parte carbonio.

20 6. Membrana composita di cui alla rivendicazione 4, in cui la polvere è almeno in parte un metallo.

7. Membrana composita di cui alla rivendicazione 4, in cui la polvere è almeno in parte un ossido metallico.

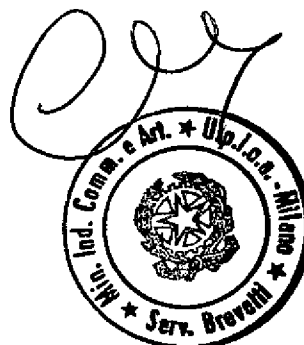
25 8. Membrana composita di cui alla rivendicazione 1, in cui il materiale scambiatore di ioni è una resina di acido perfluorosulfonico/copolimero

tetrafluoroetilenico sciolta in una soluzione solvente scelta di un gruppo composto sostanzialmente da acqua, etanolo, propanolo, butanolo e metanolo.

9. Membrana composta di cui alla rivendicazione 1, in cui il materiale scambiatore di ioni è almeno in parte un polimero non ionico.

5

Ing. Mario BOTTI
N. Iscriz. ALBO 493



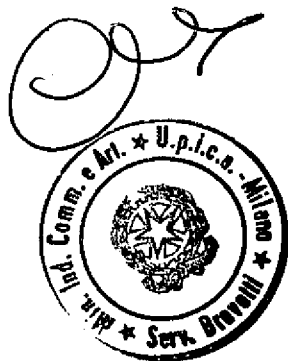
MI 96 A 2422



FIG. 1



FIG. 2



Ing. Mario BOTTI
N. Iscriz. ALBO 483



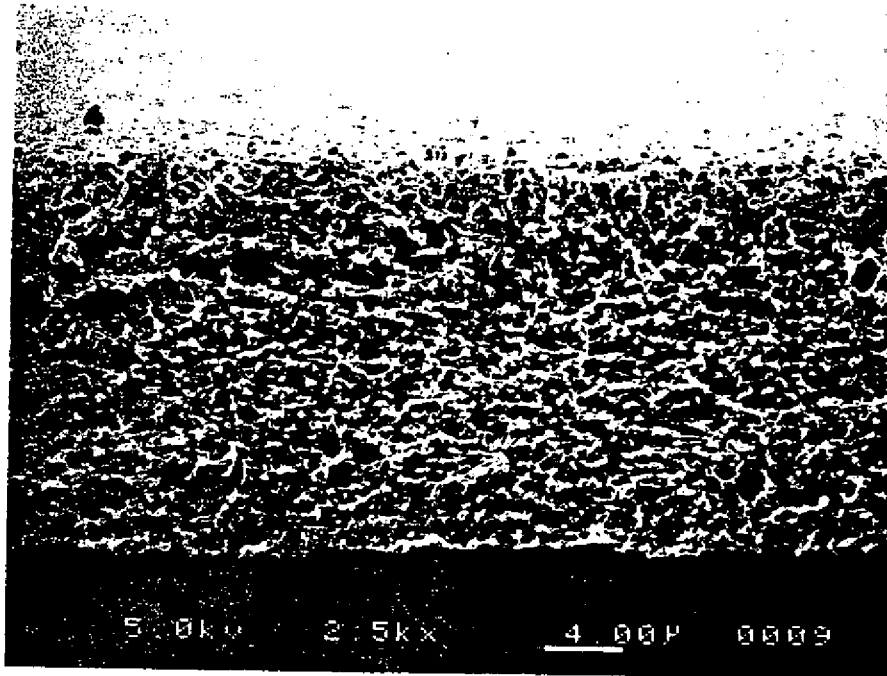


FIG. 3

MI 96 A 2422

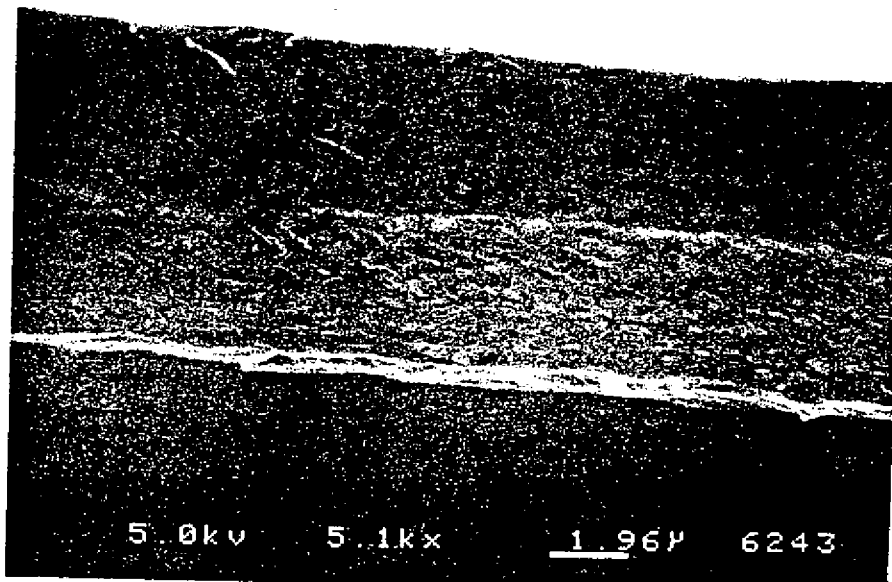
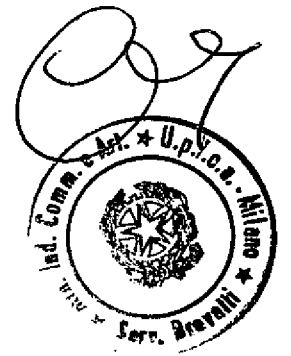


FIG. 4



Ing. Mario BOTTI
N. Iscriz. ALBO 499

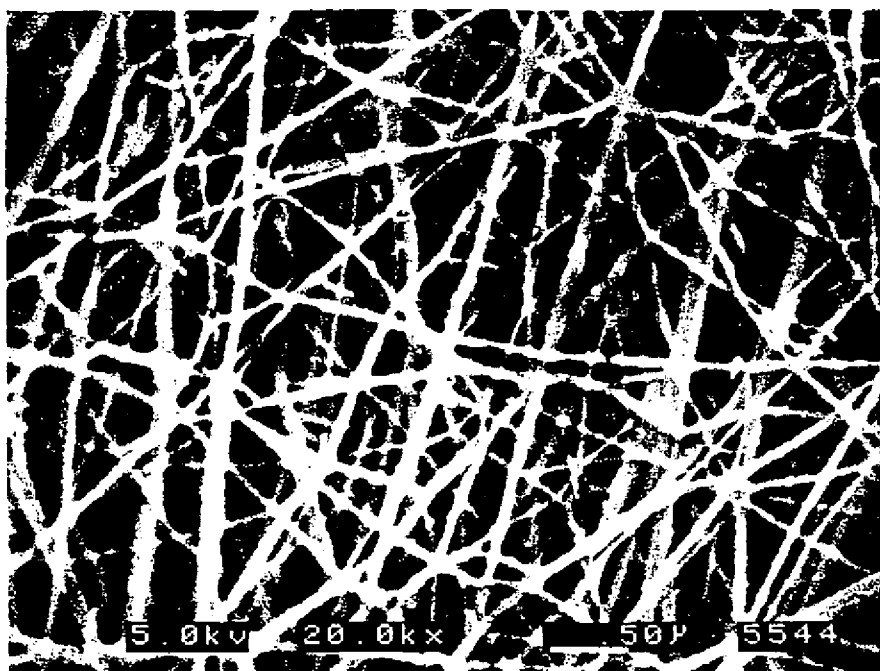
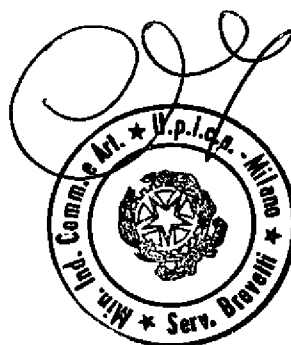


FIG. 5

MI 96 A 2422



Ing. Mario BOTTI
N. Iscriz. ALBO 493
Mario Botti