

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 880 422**

51 Int. Cl.:

<b>C25B 13/08</b>	(2006.01)
<b>C25B 9/08</b>	(2006.01)
<b>C25B 13/02</b>	(2006.01)
<b>C25B 11/04</b>	(2011.01)
<b>C25B 1/46</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/22</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.11.2017 PCT/JP2017/042291**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2018 WO18139028**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2017 E 17894052 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.06.2021 EP 3575443**

54 Título: **Membrana de intercambio iónico y tanque de electrólisis**

30 Prioridad:

**27.01.2017 JP 2017013283**

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

**24.11.2021**

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)  
1-1-2 Yurakucho, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-0006, JP**

72 Inventor/es:

**OHASHI, RYUJI;  
KAMEYAMA, HIROYUKI y  
MORIKAWA, TAKUYA**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

ES 2 880 422 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Membrana de intercambio iónico y tanque de electrólisis

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una membrana de intercambio iónico y a un electrolizador. La presente invención se refiere específicamente a una membrana de intercambio iónico y a un electrolizador usado para la electrólisis de sales de cloruro alcalino.

10

### **Técnica anterior**

Las membranas de intercambio iónico que contienen flúor, que tienen una excelente resistencia al calor y resistencia química, se usan como diafragmas electrolíticos para la electrólisis de cloruro alcalino, la electrólisis para la generación de ozono, las pilas de combustible, la electrólisis de agua y la electrólisis de ácido clorhídrico en diversas aplicaciones, extendiéndose además a nuevas aplicaciones.

15

20

De estos, en la electrólisis de cloruro alcalino para producir cloro e hidróxido alcalino, los métodos de membrana de intercambio iónico han sido predominantes recientemente. Además, con el fin de reducir la tasa de consumo de energía eléctrica, los electrolizadores sin intersticios de circulación natural que incluyen una membrana de intercambio iónico, un ánodo y un cátodo en estrecho contacto entre sí se han vuelto predominantes para la electrólisis de cloruro alcalino mediante métodos de membrana de intercambio iónico. Para las membranas de intercambio iónico usadas en la electrólisis de cloruro alcalino se requieren diversas capacidades. Los ejemplos de las capacidades requeridas incluyen la capacidad de llevar a cabo electrólisis con una alta eficiencia de corriente y un bajo tensión electrolítica, una baja concentración de impurezas (particularmente, cloruro alcalino y similares) contenidas en el hidróxido alcalino generado, una alta resistencia mecánica de la membrana y una alta resistencia química contra el cloro y el hidróxido alcalino generados en la electrólisis. De estos, se requiere intensamente la reducción de la tensión electrolítica mientras se mantiene una alta resistencia mecánica.

25

30

En respuesta a los requisitos descritos anteriormente, la forma del material de núcleo de refuerzo se controla para mejorar la tensión electrolítica mientras se mantiene la alta resistencia mecánica. Por ejemplo, en los documentos de patente 1 y 2, se ha llevado a cabo la supresión del efecto de apantallamiento provocado por el hilo de refuerzo en el interior de la membrana de intercambio iónico mediante la mejora de la disposición y el número de hebras del hilo de sacrificio que va a mezclarse mediante tejido en el material de núcleo de refuerzo para reducir así la tensión electrolítica mientras se conserva la alta resistencia mecánica.

35

### **Lista de referencias**

#### **Bibliografía de patentes**

40

Documento de patente 1: patente japonesa n.º 5792843

Documento de patente 2: publicación internacional n.º WO 2016/076325

45

### **Sumario de la invención**

#### **Problema técnico**

50

Con respecto a las técnicas descritas en los documentos de patente 1 y 2, aunque se observa una reducción de la tensión electrolítica provocada por la reducción del apantallamiento de los iones debido a los orificios de elución formados por el hilo de sacrificio, todavía hay margen de mejora en las propias resinas de intercambio iónico que forman la membrana de intercambio iónico y el aumento de la tensión electrolítica provocada por la adsorción del gas generado en la electrólisis, especialmente en la electrólisis de cloruro alcalino usando un electrolizador sin intersticios de circulación natural.

55

El documento JP2013163791 también da a conocer una membrana de intercambio iónico similar con hilos.

60

La presente invención se ha realizado en vista de los problemas anteriores que posee la técnica convencional, y un objeto de la presente invención es proporcionar una membrana de intercambio iónico que tenga una tensión electrolítica reducida en la electrólisis de cloruro alcalino por medio de un electrolizador sin intersticios de circulación natural mientras se conserva una alta resistencia mecánica.

#### **Solución al problema**

65

Como resultado de intensos estudios para resolver estos problemas, los presentes inventores han encontrado que, cuando una membrana de intercambio iónico tiene una estructura predeterminada y la forma de cada parte

de la membrana de intercambio iónico se ajusta dentro de un intervalo específico, la tensión electrolítica se reduce drásticamente mientras se conserva la resistencia mecánica, habiendo completado de ese modo la presente invención.

5 Es decir, la presente invención es la siguiente.

[1] Una membrana de intercambio iónico, que comprende:

una capa S que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido sulfónico;

10

una capa C que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido carboxílico; y

una pluralidad de materiales de fortalecimiento dispuestos en el interior de la capa S y que actúan como al menos uno de un hilo de refuerzo y un hilo de sacrificio;

15

en la que A y B, ambos definidos a continuación, satisfacen las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$B \leq 240 \mu\text{m} \dots (1)$$

20

$$2.0 \leq B/A \leq 5.0 \dots (2)$$

en la que, cuando la membrana de intercambio iónico se observa desde una superficie superior,

25

A representa un grosor de sección transversal promedio de la membrana medido en agua pura para una región en la que no existen los materiales de fortalecimiento, y

B representa un grosor de sección transversal promedio de la membrana medido en agua pura para una región en la que las hebras del hilo de refuerzo se solapan entre sí, y para una región en la que el hilo de refuerzo se solapa con el hilo de sacrificio.

30

[2] La membrana de intercambio iónico según [1], en la que A y C1, que se define a continuación, satisfacen la siguiente fórmula (3):

$$40 \mu\text{m} \leq A \leq C1 \dots (3)$$

35

en la que C1 representa un valor máximo de una distancia entre una superficie de la capa S y el hilo de refuerzo más distante de la superficie de la capa S, midiéndose la distancia en agua pura y en una dirección del grosor de la membrana en la región en la que las hebras del hilo de refuerzo se solapan entre sí.

40

[3] La membrana de intercambio iónico según [1] o [2], en la que

la capa S tiene un orificio continuo en la misma y una pluralidad de porciones de abertura en la superficie de la misma, y

45

una razón de un área total de las porciones de abertura en un área de la superficie de la capa S es del 0,4 al 15%.

[4] La membrana de intercambio iónico según uno cualquiera de [1] a [3], en la que la superficie de la capa S tiene porciones elevadas que tienen una altura de 20  $\mu\text{m}$  o más, cuando se observa desde una sección transversal.

50

[5] La membrana de intercambio iónico según [4], en la que una densidad de disposición de las porciones elevadas es de 20 a 1500 porciones elevadas/cm<sup>2</sup>.

55

[6] Un electrolizador que comprende la membrana de intercambio iónico según cualquiera de [1] a [5].

### Efectos ventajosos de la invención

La membrana de intercambio iónico de la presente invención proporciona una alta resistencia mecánica y una baja tensión electrolítica.

60

### Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La figura 1 ilustra una vista en sección transversal esquemática que muestra una membrana de intercambio iónico a modo de ejemplo según la presente realización.

65

[Figura 2] La figura 2 ilustra una vista en perspectiva simplificada que muestra una membrana de intercambio iónico a modo de ejemplo según la presente realización, parcialmente recortada, que va a usarse para ilustrar una disposición de porciones de abertura y orificios continuos.

5

[Figura 3] La figura 3 ilustra una vista en perspectiva simplificada que muestra una membrana de intercambio iónico a modo de ejemplo según la presente realización, parcialmente recortada, que va a usarse para ilustrar una disposición del hilo de refuerzo.

10 [Figura 4] La figura 4 ilustra una vista superior esquemática que muestra una posición de medición a modo de ejemplo del grosor de la membrana según la presente realización.

[Figura 5] La figura 5 ilustra una vista en sección transversal esquemática que muestra una posición de medición a modo de ejemplo del grosor a de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

15

[Figura 6] La figura 6 ilustra una vista en sección transversal esquemática que muestra una posición de medición a modo de ejemplo del grosor a de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

20 [Figura 7] La figura 7 ilustra una vista en sección transversal esquemática que muestra una posición de medición a modo de ejemplo del grosor b de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

[Figura 8] La figura 8 ilustra una vista en sección transversal esquemática que muestra una posición de medición a modo de ejemplo del grosor b de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

25 [Figura 9] La figura 9 ilustra una vista en sección transversal esquemática que muestra una posición de medición a modo de ejemplo de los grosores c1 y c2 de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

[Figura 10] La figura 10 ilustra una vista en sección transversal esquemática que muestra una posición de medición a modo de ejemplo de los grosores c1 y c2 de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

30

[Figura 11] La figura 11 ilustra una vista parcial ampliada de una región A1 en la figura 1.

[Figura 12] La figura 12 ilustra una vista parcial ampliada de una región A2 en la figura 1.

35

[Figura 13] La figura 13 ilustra una vista parcial ampliada de una región A3 en la figura 1.

[Figura 14] La figura 14 ilustra una vista conceptual para ilustrar la razón de apertura de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

40

[Figura 15] La figura 15 ilustra una vista en sección transversal esquemática de una segunda realización de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

[Figura 16] La figura 16 ilustra una vista esquemática para ilustrar la razón de área expuesta de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

45

[Figura 17] La figura 17 ilustra una vista en sección transversal esquemática de una tercera realización de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

50 [Figura 18] La figura 18 ilustra una vista en sección transversal esquemática de una cuarta realización de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

[Figura 19] La figura 19 ilustra una vista esquemática para ilustrar un método para formar orificios continuos de la membrana de intercambio iónico según la presente realización.

55

[Figura 20] La figura 20 ilustra una vista esquemática que muestra un electrolizador a modo de ejemplo según la presente realización.

### Descripción de las realizaciones

60

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle una realización para llevar a cabo la presente invención (denominada a continuación en el presente documento "la presente realización"). La presente invención no pretende limitarse a la siguiente presente realización y puede modificarse y llevarse a cabo de diversas maneras dentro del espíritu de la misma. La relación posicional, tal como arriba y abajo, izquierda y derecha, o similares, se basa en la relación posicional mostrada en las figuras, a menos que se indique lo contrario. Además, la relación de tamaño en las figuras no se limita a la relación ilustrada.

65

## [Membrana de intercambio iónico]

5 Una membrana de intercambio iónico según un primer aspecto de la presente realización (también denominada simplemente a continuación en el presente documento “primera membrana de intercambio iónico”) comprende una capa S que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido sulfónico, una capa C que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido carboxílico, y una pluralidad de materiales de fortalecimiento dispuestos en el interior de la capa S y que actúan como al menos uno de un hilo de refuerzo y un hilo de sacrificio. Además, A y B, ambos definidos a continuación, satisfacen las siguientes fórmulas (1) y (2):

10

$$B \leq 240 \mu\text{m} \dots (1)$$

$$2.0 \leq B/A \leq 5.0 \dots (2)$$

15 en la que, cuando la membrana de intercambio iónico se observa desde la superficie superior,

A representa un grosor de sección transversal promedio de la membrana medido en agua pura para una región en la que no existen los materiales de fortalecimiento, y

20 B representa un grosor de sección transversal promedio de la membrana medido en agua pura para una región en la que las hebras del hilo de refuerzo se solapan entre sí, y para una región en la que el hilo de refuerzo se solapa con el hilo de sacrificio.

25 Al tener la configuración descrita anteriormente, la membrana de intercambio iónico según la presente realización puede proporcionar una alta resistencia mecánica y una baja tensión electrolítica.

30 Además, una membrana de intercambio iónico según un segundo aspecto de la presente realización (también denominada simplemente a continuación en el presente documento “segunda membrana de intercambio iónico”) comprende una capa S que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido sulfónico, una capa C que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido carboxílico, y una pluralidad de materiales de fortalecimiento dispuestos en el interior de la capa S y que actúan como al menos uno de un hilo de refuerzo y un hilo de sacrificio, en la que A, B y C1, todos definidos a continuación, satisfacen las siguientes fórmulas (1’), (2) y (3):

35

$$B < 245 \mu\text{m} \dots (1')$$

$$2.0 \leq B/A \leq 5.0 \dots (2)$$

$$40 \mu\text{m} \leq A \leq C1 \dots (3)$$

40

en la que, cuando la membrana de intercambio iónico se observa desde la superficie superior,

A representa un grosor de sección transversal promedio de la membrana medido en agua pura para una región en la que no existen los materiales de fortalecimiento,

45

B representa un grosor de sección transversal promedio de la membrana medido en agua pura para una región en la que las hebras del hilo de refuerzo se solapan entre sí, y para una región en la que el hilo de refuerzo se solapa con el hilo de sacrificio, y

50 C1 representa el valor máximo de la distancia entre la superficie de la capa S y el hilo de refuerzo más distante de la superficie de la capa S, midiéndose la distancia en agua pura y en la dirección del grosor de la membrana en la región en la que las hebras del hilo de refuerzo se solapan entre sí.

55 Una membrana de intercambio iónico configurada tal como se describió anteriormente también puede proporcionar una alta resistencia mecánica y una baja tensión electrolítica.

Una referencia a una “membrana de intercambio iónico según la presente realización” incluye a continuación en el presente documento la primera membrana de intercambio iónico y la segunda membrana de intercambio iónico.

60

La figura 1 ilustra una vista en sección transversal esquemática que muestra una membrana de intercambio iónico a modo de ejemplo según la presente realización. La figura 2 ilustra una vista en perspectiva simplificada que muestra una membrana de intercambio iónico a modo de ejemplo según la presente realización, parcialmente recortada, que va a usarse para ilustrar una disposición de porciones de abertura y orificios continuos. La figura 3 ilustra una vista en perspectiva simplificada que muestra una membrana de intercambio

65

iónico a modo de ejemplo según la presente realización, parcialmente recortada, que va a usarse para ilustrar una disposición del hilo de refuerzo. Las figuras 2 y 3 omiten las porciones elevadas mencionadas a continuación.

5 Una membrana 1 de intercambio iónico mostrada en la figura 1 tiene un cuerpo 10 principal de membrana constituido por una capa S (10a) que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido sulfónico y una capa C (10b) que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido carboxílico, y un hilo 12 de refuerzo (material de fortalecimiento) dispuesto en el interior de la capa S (10a).

10 En la figura 1, se forman en la superficie de la capa S (10a) una pluralidad de porciones 11 elevadas y una pluralidad de porciones 102 de abertura, y se forman en el interior de la capa S (10a) orificios 104 continuos para conectar al menos dos de las porciones 102 de abertura entre sí. Los orificios 106 de la figura 2 se forman al recortarlos de la membrana 1 de intercambio iónico.

15 [Grosor de sección transversal promedio de la membrana A]

El grosor de sección transversal promedio de la membrana A se calcula tal como sigue.

20 La posición representada por "o" en la figura 4 corresponde al centro de una región en la que no existe ni el hilo de refuerzo ni el hilo de sacrificio que constituyan un material de fortalecimiento (una porción de ventana) cuando la membrana de intercambio iónico se observa desde la superficie superior, y el grosor a se mide en esta posición. El grosor a, tal como se muestra en la figura 5 o en la figura 6, corresponde a un grosor de la membrana medido en agua pura, en esta posición y en la dirección de la sección transversal de la membrana. Cuando en la superficie de la capa S existen porciones elevadas formadas únicamente por una resina de intercambio iónico, que constituye la membrana de intercambio iónico, la distancia desde la superficie de la capa C hasta la base de las porciones elevadas se toma como el grosor a.

30 En cuanto a un método para medir el grosor a, puede recortarse un segmento que tiene un ancho de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de una sección transversal de una porción objetivo de la membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura de antemano, por medio de una cuchilla o similar, posteriormente el segmento puede sumergirse en agua pura con su sección transversal hacia arriba, y luego el grosor del segmento puede medirse usando un microscopio o similar. Alternativamente, para medir el grosor puede usarse una imagen tomográfica de una porción objetivo de la membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura observada mediante TAC de rayos X o similar.

35 El grosor a se midió en 15 puntos, y el grosor de la porción que tiene el menor grosor se toma como a (mín).

a (mín) se determina en tres posiciones diferentes, y el valor promedio del mismo es el grosor A.

40 Desde el punto de vista de garantizar una resistencia suficiente de la membrana, en la primera membrana de intercambio iónico, el grosor A es preferiblemente de 40  $\mu\text{m}$  o más, más preferiblemente de 50  $\mu\text{m}$  o más. En la segunda membrana de intercambio iónico, el grosor A es de 40  $\mu\text{m}$  o más, preferiblemente de 50  $\mu\text{m}$  o más.

45 El grosor A puede estar dentro del intervalo preferido mencionado anteriormente, por ejemplo, controlando el grosor de cada una de la capa S y la capa C o, alternativamente, estableciendo las condiciones de producción (condiciones de temperatura y razón de extensión) en la producción de la membrana de intercambio iónico (en particular, en la laminación de la película y el material de fortalecimiento) dentro de un intervalo apropiado descrito a continuación o similar. Más específicamente, cuando se aumenta la temperatura de la película en la laminación, el grosor A tiende a ser menor. Cuando se reduce la razón de extensión en la extensión, el grosor A tiende a ser mayor. Las condiciones de temperatura en la laminación y la razón de extensión en la extensión no se limitan a las descritas anteriormente y se ajustan preferiblemente según sea apropiado, teniendo en cuenta las características de flujo y similares de un polímero que contiene flúor que va a usarse.

55 [Grosor de sección transversal promedio de la membrana B]

El grosor de sección transversal promedio de la membrana B se calcula tal como sigue.

60 La posición representada por "Δ" en la figura 4 corresponde a la región en la que las hebras del hilo de refuerzo que constituyen un material de fortalecimiento se solapan entre sí, y la posición representada por "□" en la figura 4 corresponde a la región en la que el hilo de refuerzo se solapa con el hilo de sacrificio, constituyendo ambos hilos un material de fortalecimiento. En ambas posiciones se mide el grosor b. El grosor b, tal como se muestra en la figura 7 o en la figura 8, corresponde al grosor de la membrana medido en agua pura para un punto que tiene el mayor grosor en esta región en la dirección de la sección transversal de la membrana. Cuando en la superficie de la capa S existen porciones elevadas formadas únicamente por una resina de intercambio iónico, que constituye la membrana de intercambio iónico, la distancia desde la superficie de la capa C hasta la base de las porciones elevadas se toma como el grosor b. El ejemplo mostrado en la figura 8 corresponde a un caso en el

que existen porciones elevadas formadas por una resina de intercambio iónico que constituye la membrana de intercambio iónico y un material de fortalecimiento en la superficie de la capa S, y la distancia desde la superficie de la capa C hasta la punta de las porciones elevadas se toma como el grosor b.

- 5 En cuanto a un método para medir el grosor b, puede recortarse un segmento que tiene un ancho de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de una sección transversal de una porción objetivo de una membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura de antemano, por medio de una cuchilla o similar, posteriormente el segmento puede sumergirse en agua pura con su sección transversal hacia arriba, y luego el grosor del segmento puede medirse usando un microscopio o similar. Alternativamente, para medir el grosor puede usarse una imagen tomográfica de una porción objetivo de una membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura observada mediante TAC de rayos X o similar.

El grosor b se midió en 15 puntos, y el grosor de la porción que tiene el mayor grosor se toma como b (máx).

- 15 b (máx) se determina en tres posiciones diferentes, y el valor promedio del mismo es el grosor B.

En la electrólisis de cloruro alcalino con un electrolizador sin intersticios, la distancia entre los electrodos se determina mediante el grosor de la membrana de intercambio iónico. Así, cuando el grosor de sección transversal promedio de la membrana B es grande, la resistencia entre los electrodos tiende a aumentar y, por tanto, se produce un aumento de la tensión electrolítica. Desde este punto de vista, en la primera membrana de intercambio iónico, el grosor B es de 240  $\mu\text{m}$  o menos, preferiblemente de 230  $\mu\text{m}$  o menos, más preferiblemente de 220  $\mu\text{m}$  o menos. En la segunda membrana de intercambio iónico, la relación entre A y C mencionada a continuación se ha ajustado de manera deseable. Así, el grosor B puede ser menor de 245  $\mu\text{m}$ , es preferiblemente de 240  $\mu\text{m}$  o menos, más preferiblemente de 230  $\mu\text{m}$  o menos, aún más preferiblemente de 220  $\mu\text{m}$  o menos.

El grosor B puede estar dentro del intervalo preferido mencionado anteriormente, por ejemplo, controlando el grosor de cada una de la capa S y la capa C o, alternativamente, estableciendo el diámetro del material de fortalecimiento y las condiciones de producción (condiciones de temperatura y razón de extensión) en la producción de la membrana de intercambio iónico (en particular, en la laminación de una película y un material de fortalecimiento) dentro de un intervalo apropiado descrito a continuación o similar. Más específicamente, cuando se reduce la temperatura del aire exterior en la laminación, el grosor B tiende a ser menor. Cuando se reduce la razón de extensión en la extensión, el grosor B tiende a ser mayor. Las condiciones de temperatura en la laminación y la razón de extensión en la extensión no se limitan a las descritas anteriormente y se ajustan preferiblemente según sea apropiado, teniendo en cuenta las características de flujo y similares de un polímero que contiene flúor que va a usarse.

[Razón de grosor B/A]

Una razón de grosor B/A es un valor que se obtiene dividiendo el grosor de sección transversal promedio de la membrana B entre el grosor de sección transversal promedio de la membrana A.

Cuando se aumenta B/A, el grosor de una porción de ventana a través de la cual permean los cationes se vuelve pequeño para permitir que se reduzca la tensión electrolítica. Por consiguiente, en la membrana de intercambio iónico según la presente realización, B/A es de 2,0 o más, preferiblemente de 2,3 o más, más preferiblemente de 2,5 o más.

Por el contrario, cuando B/A es extremadamente grande, las asperezas de la superficie de la membrana se vuelven extremadamente grandes, y las burbujas del gas generado por la electrólisis de cloruro alcalino se acumulan en la porción de ventana, que es un rebaje. Cuando el gas se adsorbe la superficie de la membrana de intercambio iónico, se impide la permeación de los cationes, lo que conduce a un aumento de la tensión electrolítica. Por consiguiente, en la membrana de intercambio iónico según la presente realización, B/A es de 5,0 o menos, preferiblemente de 4,5 o menos, más preferiblemente de 4,0 o menos.

[Grosor de sección transversal promedio de la membrana C1]

El grosor de sección transversal promedio de la membrana C1 se calcula tal como sigue.

La posición representada por "Δ" en la figura 4 corresponde a una región en la que las hebras del hilo de refuerzo que constituyen un material de fortalecimiento se solapan entre sí, y el grosor c1 se mide en esta posición. El grosor c1, tal como se muestra en la figura 9 o en la figura 10, corresponde a una distancia desde la superficie de contacto entre el hilo de refuerzo más distante de la superficie de la capa S y la resina de intercambio iónico hasta la superficie de la capa S, midiéndose la distancia en agua pura y en la dirección de la sección transversal de la membrana. Cuando se forma una porción elevada en la superficie de la capa S y está formada únicamente por una resina de intercambio iónico que constituye la membrana de intercambio iónico, la distancia desde la superficie de la capa C hasta la base de la porción elevada se toma como el grosor c1. Un ejemplo mostrado en

la figura 10 corresponde a un caso en el que existen porciones elevadas formadas por una resina de intercambio iónico que constituye la membrana de intercambio iónico y un material de fortalecimiento en la superficie de la capa S, y la distancia desde la superficie de la capa C hasta la punta de una porción elevada se toma como el grosor b.

5 En cuanto a un método para medir el grosor c1, puede recortarse un segmento que tiene un ancho de aproximadamente 100 μm de una sección transversal de una porción objetivo de una membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura de antemano, por medio de una cuchilla o similar, posteriormente el segmento puede sumergirse en agua pura con su sección transversal hacia arriba, y luego el grosor del segmento puede medirse usando un microscopio o similar. Alternativamente, para medir el grosor puede usarse una imagen tomográfica de una porción objetivo de una membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura observada usando IRM o similar.

10 El grosor c1 se midió en 15 puntos, y el grosor de la porción que tiene el mayor grosor se toma como c1 (máx).  
15 c1 (máx) se determina en tres posiciones diferentes, y el valor promedio del mismo es el grosor C1.

Los cationes que permean la membrana de intercambio iónico en la electrólisis de cloruro alcalino tienen la propiedad de permear preferentemente una porción de ventana de la membrana de intercambio iónico que tiene un grosor menor. Cuando el grosor A es equivalente a o menor que el grosor C1, los cationes tienden a permear la membrana de intercambio iónico sin la influencia de una porción de sombra, que se formará detrás del hilo de refuerzo para limitar la permeación de los iones. Desde el punto de vista de la reducción adicional de la tensión electrolítica de esta manera, el grosor A es preferiblemente equivalente a o menor que el grosor C1 en la primera membrana de intercambio iónico. En la segunda membrana de intercambio iónico, el grosor A es equivalente a o menor que el grosor C1.

Es decir, en la primera membrana de intercambio iónico, A y C1 satisfacen preferiblemente la fórmula (3):

$$40 \mu\text{m} \leq A \leq C1 \dots (3)$$

30 en la que C1 representa el valor máximo de la distancia entre la superficie de la capa S y un hilo de refuerzo más distante de la superficie de la capa S, midiéndose la distancia en agua pura y en la dirección del grosor de la membrana en una región en la que las hebras del hilo de refuerzo se solapan entre sí.

35 En la segunda membrana de intercambio iónico, A y C1 descritos anteriormente satisfacen la fórmula (3) anterior.

El grosor C1 puede satisfacer la relación mencionada anteriormente, por ejemplo, estableciendo el diámetro del hilo del material de fortalecimiento dentro de un intervalo apropiado descrito a continuación.

40 [Grosor de sección transversal promedio de la membrana C2]

El grosor de sección transversal promedio de la membrana C2 se calcula tal como sigue.

45 Una posición representada por "Δ" en la figura 4 corresponde a una región en la que las hebras del hilo de refuerzo que constituyen un material de fortalecimiento se solapan entre sí, y corresponde a una posición en la que se mide el grosor c2. El grosor c2, tal como se muestra en la figura 9 o en la figura 10, corresponde a una distancia en esta región desde la superficie de contacto entre el hilo de refuerzo más distante de la superficie de la capa S y la resina de intercambio iónico hasta la superficie de contacto entre el hilo de refuerzo más cercano a la superficie de la capa S y la resina de intercambio iónico, en la dirección de la sección transversal de la membrana.

50 En cuanto a un método para medir el grosor c2, puede recortarse un segmento que tiene un ancho de aproximadamente 100 μm de una sección transversal de una porción objetivo de una membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura de antemano, por medio de una cuchilla o similar, posteriormente el segmento puede sumergirse en agua pura con su sección transversal hacia arriba, y luego el grosor del segmento puede medirse usando un microscopio o similar. Alternativamente, para medir el grosor puede usarse una imagen tomográfica de una porción objetivo de una membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura observada usando IRM o similar.

60 El grosor c2 se midió en 15 puntos, y el grosor de la porción que tiene el mayor grosor se toma como c2 (máx).  
c2 (máx) se determina en tres posiciones diferentes, y el valor promedio del mismo es el grosor C2.

65 En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, el grosor A es preferiblemente equivalente a o menor que el grosor C2 porque se ejerce eficazmente un efecto de reducción del grosor de la membrana

debido a los orificios continuos formados por el hilo de sacrificio.

El grosor C2 puede satisfacer la relación mencionada anteriormente, por ejemplo, estableciendo el diámetro del hilo del material de fortalecimiento dentro de un intervalo apropiado descrito a continuación o similar.

5

En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, C2 es preferiblemente de 130  $\mu\text{m}$  o menos. C2 dentro de este intervalo tiende a permitir la reducción de la tensión electrolítica mediante la supresión de la influencia de una porción de sombra, que se formará detrás del hilo de refuerzo que no permea ningún catión para limitar la permeación de cationes a través de la membrana de intercambio iónico. Desde el punto de vista similar, en la membrana de intercambio iónico según la presente realización, C2 es más preferiblemente de 100  $\mu\text{m}$  o menos.

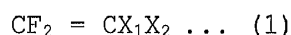
10

[Capa S]

15 En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, la capa S contiene un polímero que contiene flúor A que tiene un grupo ácido sulfónico. El polímero que contiene flúor A que tiene un grupo ácido sulfónico, que constituye la capa S, no se limita a los siguientes, y puede producirse mediante la copolimerización de monómeros de un primer grupo y monómeros de un segundo grupo o mediante la homopolimerización de monómeros del segundo grupo, por ejemplo.

20

Los ejemplos del monómero del primer grupo incluyen, pero no se limitan a, compuestos de vinilo fluorado. Como tales compuestos de vinilo fluorado, se prefieren los representados por la siguiente fórmula general (1):



25

en la que  $\text{X}_1$  y  $\text{X}_2$  representan cada uno independientemente F, Cl, H o  $\text{CF}_3$ .

Los ejemplos del compuesto de vinilo fluorado representado por la fórmula general (1) anterior incluyen, pero no se limitan a, fluoruro de vinilo, tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno, fluoruro de vinilideno, trifluoroetileno y clorotrifluoroetileno.

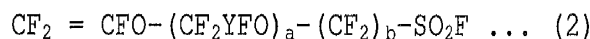
30

En particular, cuando la membrana de intercambio iónico según la presente realización se usa como membrana para electrolisis alcalina, el compuesto de vinilo fluorado es preferiblemente un monómero perfluorado, más preferiblemente un monómero perfluorado seleccionado del grupo que consiste en tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno. Es más preferido el tetrafluoroetileno (TFE).

35

Los ejemplos del monómero del segundo grupo incluyen, pero no se limitan a, compuestos de vinilo que tienen grupos funcionales que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico de tipo sulfona. Como tales compuestos de vinilo que tienen grupos funcionales que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico de tipo sulfona, se prefieren los representados por la siguiente fórmula general (2):

40



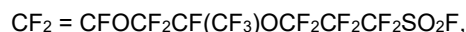
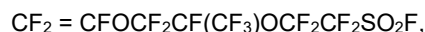
en la que a representa un número entero de 0 a 2, b representa un número entero de 1 a 4, Y representa F o  $\text{CF}_3$ , y R representa  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  o  $\text{C}_3\text{H}_7$ .

45

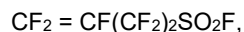
Los ejemplos específicos del mismo incluyen los monómeros mostrados a continuación;



50

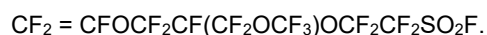


55



y

60



De estos, son más preferidos  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$  y  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ .

65 Los tipos de combinación de los monómeros que constituyen el polímero A, las razones y el grado de

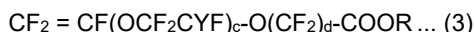
polimerización de los mismos no están particularmente limitados. El polímero A contenido en la capa S puede ser un solo polímero o una combinación de dos o más polímeros. La capacidad de intercambio iónico del polímero que contiene flúor A que tiene un grupo ácido sulfónico puede ajustarse cambiando la razón entre los monómeros representados por las fórmulas generales (1) y (2) anteriores. Más específicamente, un ejemplo de ajuste incluye la copolimerización de los monómeros representados por la fórmula general (1) anterior y los monómeros representados por la fórmula general (2) anterior en de 4:1 a 7:1.

La capa S puede ser una sola capa o puede ser una estructura de dos capas. Cuando la capa S es una sola capa, su grosor es preferiblemente de 50 a 180  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 70 a 160  $\mu\text{m}$ , desde el punto de vista de lograr suficientemente un rendimiento de electrólisis y la resistencia al daño de C en una superficie electroconductora. Cuando la capa S tiene una estructura de dos capas, una capa que va a estar en contacto con el ánodo se denomina capa S-1, un polímero que forma la capa S-1 como polímero que contiene flúor A-1, una capa que va a estar en contacto con la capa C como capa S-2 y un polímero que forma la capa S-2 como polímero que contiene flúor A-2. El grosor de la capa S-1 es preferiblemente de 10 a 60  $\mu\text{m}$ , desde el punto de vista de lograr suficientemente un rendimiento de electrólisis y una resistencia al daño de C en una superficie electroconductora, y el grosor de la capa S-2 es preferiblemente de 30 a 120  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 40 a 100  $\mu\text{m}$ , desde el punto de vista de lograr suficientemente un rendimiento de electrólisis y una resistencia al daño de C en la superficie electroconductora. Desde el punto de vista de conservar la resistencia del cuerpo principal de membrana por encima de un nivel predeterminado, se prefiere ajustar el grosor de la capa S tal como se mencionó anteriormente. El grosor de la capa S puede controlarse para que esté en el intervalo descrito anteriormente, por ejemplo, empleando las condiciones de producción preferibles descritas a continuación.

[Capa C]

En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, la capa C contiene un polímero que contiene flúor B que tiene un grupo ácido carboxílico. El polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido carboxílico, que constituye la capa C, no se limita a los siguientes, y puede producirse mediante la copolimerización de monómeros del primer grupo descrito anteriormente y monómeros del tercer grupo descrito a continuación o mediante la homopolimerización de monómeros del tercer grupo, por ejemplo.

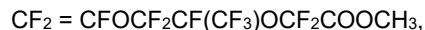
Los ejemplos del monómero del tercer grupo incluyen, pero no se limitan a, compuestos de vinilo que tienen grupos funcionales que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico de tipo ácido carboxílico. Como tales compuestos de vinilo que tienen grupos funcionales que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico de tipo ácido carboxílico, se prefieren los representados por la siguiente fórmula general (3):



en la que c representa un número entero de 0 a 2, d representa un número entero de 1 a 4, Y representa F o  $\text{CF}_3$ , y R representa  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  o  $\text{C}_3\text{H}_7$ .

En la fórmula general (3) anterior, se prefiere que Y sea  $\text{CF}_3$  y R sea  $\text{CH}_3$ .

En particular, cuando la membrana de intercambio iónico según la presente realización se usa como membrana de intercambio iónico para electrólisis alcalina, se prefiere usar al menos monómeros perfluorados tales como los monómeros del tercer grupo. Sin embargo, el grupo alquilo en el grupo éster (véase R anterior) se elimina del polímero en la hidrólisis y, por tanto, el grupo alquilo (R) puede no ser un grupo alquilo perfluorado. en el que todos los átomos de hidrógeno se sustituyen por átomos de flúor. De estos, son más preferidos los monómeros que se muestran a continuación, por ejemplo:



y



Los monómeros del tercer grupo pueden usarse individualmente o pueden usarse dos o más de estos en combinación. En el último caso, pueden usarse en combinación monómeros distintos de los descritos anteriormente. Los ejemplos de los mismos incluyen los representados por la fórmula general (2). La forma de

mezclado de los monómeros no está particularmente limitada. Pueden mezclarse simplemente un copolímero que contiene flúor obtenido mediante la copolimerización de monómeros del primer grupo y monómeros del tercer grupo y un copolímero que contiene flúor obtenido mediante la copolimerización de monómeros del primer grupo y monómeros que no están en el tercer grupo, o pueden copolimerizarse los monómeros del primer grupo, los monómeros del tercer grupo y los monómeros que no están en el tercer grupo.

Los tipos de combinación de los monómeros que constituyen el polímero B, las razones y el grado de polimerización de los mismos no están particularmente limitados. El polímero B contenido en la capa C puede ser un solo polímero o una combinación de dos o más polímeros. La capacidad de intercambio iónico del polímero que contiene flúor B que tiene un grupo ácido carboxílico puede ajustarse cambiando la razón entre los monómeros representados por las fórmulas generales (1) y (3) anteriores. Más específicamente, un ejemplo de ajuste incluye la copolimerización de los monómeros representados por la fórmula general (1) anterior y los monómeros representados por la fórmula general (3) anterior en de 6:1 a 9:1.

En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, el grosor de la capa C es preferiblemente de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 15 a 40  $\mu\text{m}$ , aún más preferiblemente de 15 a 30  $\mu\text{m}$ , desde el punto de vista de lograr suficientemente el rendimiento de electrolisis y la resistencia al daño de C en la superficie electroconductora. El grosor de la capa C puede controlarse para que se esté en el intervalo descrito anteriormente, por ejemplo, empleando las condiciones de producción preferibles descritas a continuación.

Desde el punto de vista mencionado anteriormente, en la membrana de intercambio iónico según la presente realización, la capa S contiene un polímero de un compuesto representado por  $\text{CF}_2 = \text{CF}-(\text{OCF}_2\text{YF})_a-\text{O}(\text{CF}_2)_b-\text{SO}_2\text{F}$  y la capa C contiene un polímero de un compuesto representado por  $\text{CF}_2 = \text{CF}-(\text{OCF}_2\text{CYF})_c-\text{O}(\text{CF}_2)_d-\text{COOR}$ . En las fórmulas, se prefiere que a sea un número entero de 0 a 2, c sea un número entero de 0 a 2, b y d sean un número entero de 1 a 4, Y sea F o  $\text{CF}_3$ , y R sea  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  o  $\text{C}_3\text{H}_7$ . Además, se prefiere particularmente que el grosor de la capa S sea de 50 a 180  $\mu\text{m}$  y el grosor de la capa C de polímero de flúor sea de 5 a 40  $\mu\text{m}$ .

Tal como se muestra en la figura 1, en la membrana de intercambio iónico según la presente realización, el cuerpo 10 principal de membrana incluye al menos una primera capa 10a que tiene un grupo ácido sulfónico como grupo de intercambio iónico (capa de ácido sulfónico: correspondiente a la capa S anterior) y una segunda capa 10b que tiene un grupo ácido carboxílico como grupo de intercambio iónico laminada sobre la primera capa 10a (capa de ácido carboxílico: correspondiente a la capa C anterior). La membrana 1 de intercambio iónico suele estar dispuesta de manera que la primera capa 10a, que es una capa de ácido sulfónico, está situada en el lado del ánodo del electrolizador (véase la flecha  $\alpha$ ) y la segunda capa 10b, que es una capa de ácido carboxílico, está situada en el lado del cátodo del electrolizador (véase la flecha  $\beta$ ). La primera capa 10a está constituida preferiblemente por un material de baja resistencia eléctrica. La segunda capa 10b tiene preferiblemente una elevada propiedad de eliminación de aniones aunque tenga un pequeño grosor de membrana. La propiedad de eliminación de aniones a la que se hace referencia en el presente documento es una propiedad que impide la infiltración y la permeación de aniones en la membrana 1 de intercambio iónico. El grosor de la membrana de la segunda capa 10b se ajusta preferiblemente tal como se mencionó anteriormente, desde el punto de vista de la reducción de la eficiencia de corriente y la degradación de calidad del hidróxido alcalino que va a obtenerse y, además, permitiendo que la resistencia al daño en la cara del cátodo sea especialmente satisfactoria. Cuando el cuerpo 10 principal de membrana tiene una estructura de capas de este tipo, la permeabilidad selectiva de cationes, tales como iones de sodio, tiende a mejorarse adicionalmente.

(Porción elevada)

Tal como se muestra en la figura 1, se forma preferiblemente una pluralidad de porciones 11 elevadas en la superficie de la capa S (10a). En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, se forman porciones elevadas en la superficie de la capa S (10a). Se prefiere que la altura sea de 20  $\mu\text{m}$  o más y que la densidad de disposición en la superficie de la capa S (10a) sea de 20 a 1500 porciones elevadas/ $\text{cm}^2$ , tal como se observa en una sección transversal. Una porción elevada a la que se hace referencia en el presente documento es una porción que tiene una altura de 20  $\mu\text{m}$  o más desde un punto de referencia, que es un punto que tiene la menor altura en la superficie de la capa S (10a). La densidad de disposición de las porciones elevadas por  $\text{cm}^2$  de la superficie de la membrana 1 de intercambio iónico es preferiblemente de 20 a 1500/ $\text{cm}^2$ , más preferiblemente de 50 a 1200 porciones elevadas/ $\text{cm}^2$ , desde el punto de vista del suministro suficiente de un electrolito líquido a la membrana. Además, el área total de las porciones elevadas es preferiblemente de 0,01  $\text{cm}^2$  a 0,6  $\text{cm}^2$  por  $\text{cm}^2$  de la superficie de la capa S, desde el punto de vista del aumento de la cantidad de agua salina que va a suministrarse y la reducción del daño de C en la superficie electroconductora. La altura y la densidad de disposición de las porciones elevadas pueden controlarse para que estén en el intervalo descrito anteriormente, por ejemplo, empleando las condiciones de producción preferibles descritas a continuación. Para el control descrito anteriormente, pueden emplearse las condiciones de producción descritas en las patentes japonesas n.ºs 4573715 y 4708133.

La altura, la forma y la densidad de disposición de las porciones elevadas descritas anteriormente pueden

medirse y comprobarse mediante el siguiente método. En primer lugar, en un área de 1000  $\mu\text{m}$  cuadrados de la superficie de la membrana de intercambio iónico, se toma como referencia un punto que tiene la menor altura. A continuación, se toman como porciones elevadas las que tienen una altura de 20  $\mu\text{m}$  o más con respecto al punto de referencia. La altura se mide usando un "Color 3D Laser Microscope (VK-9710)" fabricado por KEYENCE CORPORATION. Específicamente, se recortó opcionalmente un trozo de 10 cm  $\times$  10 cm de la membrana de intercambio iónico en estado seco. El lado del cátodo de la membrana de intercambio iónico se fija en una placa plana con cinta adhesiva de doble cara y la membrana se monta en la platina de medición de manera que el lado del ánodo de la membrana de intercambio iónico queda frente a la lente de medición. La forma de la superficie de la membrana de intercambio iónico se mide en un área de medición de 1000  $\mu\text{m}$  cuadrados de cada membrana de 10 cm  $\times$  10 cm. Se toma como referencia un punto que tiene la menor altura y se mide la altura con respecto a la referencia para permitir de ese modo que puedan observarse las porciones elevadas.

La densidad de disposición de las porciones elevadas es un valor que se obtiene recortando tres trozos de 10 cm  $\times$  10 cm de la membrana, realizando mediciones en nueve puntos a lo largo de un área de medición de 1000  $\mu\text{m}$  cuadrados de cada membrana de 10 cm  $\times$  10 cm y promediando los valores medidos.

La forma de las porciones elevadas no está particularmente limitada, y las porciones elevadas tienen preferiblemente al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en formas cónicas, poligonales piramidales, cónicas truncadas, poligonales piramidales truncadas y hemisféricas. La forma hemisférica a la que se hace referencia en el presente documento también incluye una forma denominada centroclinal.

(Abertura y orificio continuo)

En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, preferiblemente, se forman una pluralidad de porciones 102 de abertura en la superficie de la capa S (10a) y se forman orificios 104 continuos para conectar las porciones 102 de abertura entre sí en el interior de la capa S (10a) (véase la figura 2). Los orificios 104 continuos son orificios que pueden servir como trayectoria de flujo para los cationes generados en la electrólisis y para un electrolito líquido. La formación de los orificios 104 continuos en el interior de la capa S (10a) puede garantizar la movilidad de los cationes generados en la electrólisis y de un electrolito líquido. La forma de los orificios 104 continuos no está particularmente limitada, y cada uno de los orificios 104 continuos puede adoptar una forma apropiada y adecuada.

Se forman porciones de abertura en la superficie de la membrana y orificios continuos para conectar las porciones de abertura entre sí en el interior de la membrana para suministrar de ese modo un electrolito líquido en el interior de la membrana de intercambio iónico en la electrólisis. Dado que esto cambia la concentración de impurezas en el interior de la membrana, la cantidad de impurezas acumuladas en el interior de la membrana tiende a disminuir. Cuando los iones metálicos generados a partir de la elución del cátodo o las impurezas contenidas en un electrolito líquido suministrado al lado del cátodo de la membrana se infiltran en el interior de la membrana, las impurezas tienden a emitirse desde la membrana ya que se forman porciones de abertura en la superficie de la membrana. Por tanto, la cantidad de impurezas acumuladas tiende a disminuir. Es decir, la membrana de intercambio iónico de la presente realización, cuando tiene una configuración tal como se describió anteriormente, tiende a tener una resistencia mejorada contra las impurezas existentes en el electrolito líquido en el lado del ánodo de la membrana y, además, contra las impurezas generadas en el lado del cátodo de la membrana.

Cuando la disolución acuosa de cloruro alcalino no se suministra suficientemente, se sabe que se producen distintos daños en la capa cercana al cátodo de la membrana. Las porciones de abertura en la presente realización pueden mejorar el rendimiento de suministro de la disolución acuosa de cloruro alcalino y reducir el daño que se produce en la cara del cátodo del cuerpo principal de membrana.

Las porciones 102 de abertura formadas en la superficie de la capa S (10a) son una porción del orificio 104 continuo que está abierta en una superficie del cuerpo 10 principal de membrana. Estar abierto tal como se hace referencia en el presente documento significa que el orificio continuo está abierto hacia fuera de la superficie de la capa S (10a). Por ejemplo, cuando la superficie de la capa S (10a) está recubierta con una capa de recubrimiento descrita a continuación, una región de orificios abiertos en la que el orificio 104 continuo está abierto hacia fuera en la superficie de la capa S (10a) de la que se ha retirado la capa de recubrimiento se denomina abertura.

Las porciones 102 de abertura pueden formarse en la superficie de la capa S (10a) y pueden formarse también en ambas superficies del cuerpo 10 principal de membrana (es decir, en la superficie de la capa C (10b)). El intervalo de disposición y la forma de las porciones 102 de abertura en la superficie de la capa S (10a) no están particularmente limitados, y pueden seleccionarse condiciones apropiadas y adecuadas, teniendo en cuenta la forma y el rendimiento del cuerpo 10 principal de membrana y de las condiciones de funcionamiento en la electrólisis.

Los orificios 104 continuos se forman preferiblemente de manera que penetran alternativamente a través del lado de la capa S (10a) (el lado ( $\alpha$ ) en la figura 1) y a través del lado de la capa C (10b) (el lado ( $\beta$ ) en la figura 1) del hilo 12 de refuerzo. Una estructura de este tipo permite que el electrolito líquido que fluye en el espacio de los orificios 104 continuos y los cationes (por ejemplo, iones de sodio) contenidos en el electrolito se transfieran entre el lado del ánodo y el lado del cátodo del cuerpo 10 principal de membrana. Como resultado, se reducen las interrupciones del flujo de cationes en la membrana 1 de intercambio iónico en la electrólisis y, por tanto, tiende a permitirse una mayor reducción de la resistencia eléctrica de la membrana 1 de intercambio iónico.

Específicamente, tal como se muestra en la figura 1, tal como se observa en una sección transversal, los orificios 104 continuos formados en la dirección de arriba a abajo en la figura 1 están preferiblemente dispuestos alternativamente en el lado de la capa S (10a) (el lado ( $\alpha$ ) en la figura 1) y el lado de la capa C (10b) (el lado ( $\beta$ ) en la figura 1) con respecto al hilo 12 de refuerzo del que se muestran secciones transversales, desde el punto de vista de ejercer un rendimiento electrolítico y una resistencia más estables. Específicamente, se prefiere que el orificio 104 continuo esté dispuesto en el lado de la capa S (10a) del hilo 12 de refuerzo en una región A1 y que los orificios 104 continuos estén dispuestos en el lado de la capa C (10b) del hilo 12 de refuerzo en una región A4.

Los orificios 104 continuos, en la figura 2, se forman cada uno a lo largo de la dirección de arriba a abajo y la dirección de derecha a izquierda del papel. Es decir, los orificios 104 continuos formados a lo largo de la dirección de arriba a abajo de la figura 2 conectan una pluralidad de porciones 102 de abertura formadas en la superficie del cuerpo 10 principal de membrana entre sí en la dirección de arriba a abajo. Los orificios 104 continuos formados a lo largo de la dirección de derecha a izquierda de la figura 2 conectan una pluralidad de porciones 102 de abertura formadas en la superficie del cuerpo 10 principal de membrana entre sí en la dirección de derecha a izquierda. En la presente realización, los orificios 104 continuos pueden formarse a lo largo de una sola dirección predeterminada del cuerpo 10 principal de membrana de esta manera pero, desde el punto de vista de ejercer un rendimiento electrolítico más estable, los orificios 104 continuos están preferiblemente dispuestos tanto en la dirección longitudinal como en la dirección lateral del cuerpo 10 principal de membrana.

Sólo se requiere que los orificios 104 continuos conecten al menos dos o más porciones 102 de abertura, y la relación posicional entre las porciones 102 de abertura y los orificios 104 continuos no está limitada. Un ejemplo de las porciones 102 de abertura y los orificios 104 continuos se describe en el presente documento mediante las figuras 11, 12 y 13. La figura 11 es una vista parcial ampliada de una región A1 de la figura 1, la figura 12 es una vista parcial ampliada de una región A2 de la figura 1 y la figura 13 es una vista parcial ampliada de una región A3 de la figura 1. Las regiones A1 a A3 mostradas respectivamente en las figuras 11 a 13 son regiones en las que las porciones 102 de abertura están provistas en la membrana 1 de intercambio iónico.

En la región A1 en la figura 11, una porción del orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección de arriba a abajo de la figura 1 está abierta en la superficie del cuerpo 10 principal de membrana para formar así la abertura 102. Detrás del orificio 104 continuo, se dispone el hilo 12 de refuerzo. El lugar en el que se encuentra la abertura 102 está recubierto con el hilo 12 de refuerzo. Este recubrimiento puede evitar la aparición de una fisura en la membrana a partir de la abertura cuando la membrana se dobla y, por tanto, la resistencia mecánica de la membrana 1 de intercambio iónico tiende a mejorar adicionalmente.

En la región A2 en la figura 12, una porción del orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección vertical del papel de la figura 1 (es decir, la dirección correspondiente a la dirección de derecha a izquierda en la figura 2) queda expuesta en la superficie del cuerpo 10 principal de membrana para formar así la abertura 102. Además, el orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección vertical con respecto al papel de la figura 1 cruza el orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección de arriba a abajo de la figura 1. Tal como se describió anteriormente, cuando el orificio 104 continuo se forma a lo largo de dos direcciones (por ejemplo, la dirección de arriba a abajo y la dirección de derecha a izquierda en la figura 2, etc.), la abertura 102 se forma preferiblemente en el punto en el que se cruzan estos orificios continuos. Esto permite que el electrolito líquido se suministre tanto al orificio continuo a lo largo de la dirección de arriba a abajo como al orificio continuo a lo largo de la dirección de derecha a izquierda y, por tanto, es probable que el electrolito líquido se suministre al interior de toda la membrana de intercambio iónico. Esto cambia la concentración de impurezas en el interior de la membrana, y la cantidad de impurezas acumuladas en el interior de la membrana tiende a disminuir adicionalmente. Cuando los iones metálicos generados a partir de la elución del cátodo o las impurezas contenidas en un electrolito líquido suministrado al lado del cátodo de la membrana se infiltran en el interior de la membrana, tanto las impurezas transportadas a través del orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección de arriba a abajo como las impurezas transportadas a través del orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección de derecha a izquierda pueden emitirse a través de la abertura 102. Desde este punto de vista, la cantidad de impurezas acumuladas tiende a disminuir.

En la región A3 en la figura 13, una porción del orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección de arriba a abajo de la figura 1 queda expuesta en la superficie del cuerpo 10 principal de membrana para formar así la abertura 102. Además, el orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección de arriba a abajo del papel de la figura 1 cruza el orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección vertical del papel de la figura 1 (es decir,

la dirección correspondiente a la dirección de derecha a izquierda en la figura 2). Además, en la región A3, de manera similar a la región A2, el electrolito líquido se suministra tanto al orificio continuo a lo largo de la dirección de arriba a abajo como al orificio continuo a lo largo de la dirección de derecha a izquierda y, por tanto, es probable que el electrolito líquido se suministre al interior de toda la membrana de intercambio iónico. Esto cambia la concentración de impurezas en el interior de la membrana, y la cantidad de impurezas acumuladas en el interior de la membrana tiende a disminuir adicionalmente. Cuando los iones metálicos generados a partir de la elución del cátodo o las impurezas contenidas en un electrolito líquido suministrado al lado del cátodo de la membrana se infiltran en el interior de la membrana, tanto las impurezas transportadas a través del orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección de arriba a abajo como las impurezas transportadas a través del orificio 104 continuo formado a lo largo de la dirección de derecha a izquierda pueden emitirse a través de la abertura 102. Desde este punto de vista, la cantidad de impurezas acumuladas tiende a disminuir.

(Material de fortalecimiento)

La membrana de intercambio iónico según la presente realización tiene un material de fortalecimiento dispuesto en el interior de la capa S (10a). En la presente realización, el material de fortalecimiento está constituido por hilo de refuerzo e hilo de sacrificio. Los ejemplos de los mismos incluyen, pero no se limitan a, un material textil formado mediante tejido del hilo de refuerzo y el hilo de sacrificio. El hilo de refuerzo, que puede existir de manera estable en el interior de la membrana 1 de intercambio iónico mediante la incrustación del material de fortalecimiento en la membrana, imparte la resistencia mecánica y la estabilidad dimensional deseadas a la membrana de intercambio iónico. El hilo de sacrificio se eluye en una etapa (5) descrita a continuación para formar así un orificio continuo. La cantidad del hilo de sacrificio tejido por mezclado es del 10 al 80% en masa, más preferiblemente del 30 al 70% en masa, basándose en el material de fortalecimiento total. El hilo de sacrificio puede estar en forma de monofilamento o multifilamento, preferiblemente en forma de multifilamento. El hilo de sacrificio tiene preferiblemente un grosor de 20 a 50 deniers. El hilo de sacrificio puede estar constituido por cualquier materia prima que se disuelva en la etapa (5) descrita a continuación, y preferiblemente está constituido por poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) (PET).

En la presente realización, la disposición del hilo 12 de refuerzo en el interior de la capa S (10a) permite particularmente que la membrana 1 de intercambio iónico se expanda y se contraiga dentro de un intervalo deseado. Una membrana 1 de intercambio iónico de este tipo no se expande ni se contrae más de lo necesario en la electrólisis y similares, y puede mantener una excelente estabilidad dimensional durante un largo periodo.

La configuración del hilo 12 de refuerzo en la presente realización no está particularmente limitada, y puede usarse hilo formado mediante hilatura del hilo de refuerzo. El uso de tal hilo formado mediante hilatura del hilo de refuerzo puede impartir una estabilidad dimensional y una resistencia mecánica excelentes a la membrana 1 de intercambio iónico.

Los materiales del hilo de refuerzo no están particularmente limitados, y son preferiblemente materiales resistentes al ácido y al álcali. Desde el punto de vista de la resistencia química y la resistencia al calor a largo plazo, se prefieren los que contienen un polímero que contiene flúor. Los ejemplos del polímero que contiene flúor incluyen, pero no se limitan a, politetrafluoroetileno (PTFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-perfluoroalquil vinil éter (PFA), copolímeros de tetrafluoroetileno-etileno (ETFE), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímeros de trifluorocloroetileno-etileno y polímeros de fluoruro de vinilideno (PVDF). De estos, se prefiere el politetrafluoroetileno (PTFE), desde el punto de vista de la resistencia al calor y la resistencia química.

El diámetro de hilo del hilo de refuerzo no está particularmente limitado, y es preferiblemente de 20 a 150 deniers, más preferiblemente de 50 a 120 deniers. La densidad de tejido (número de hebras de hilo insertadas por unidad de longitud) del hilo de refuerzo no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 5 a 50 hebras/pulgada. La forma del hilo de refuerzo no está particularmente limitada, y se usa, por ejemplo, material textil tejido, material textil no tejido, material textil de punto o similares. De estos, se prefiere que la forma sea de material textil tejido. El grosor del material textil tejido no está particularmente limitado, y es preferiblemente de 30 a 150  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 30 a 100  $\mu\text{m}$ .

En la presente realización, el hilo 12 de refuerzo puede ser monofilamento o multifilamento. Además, se usa preferiblemente un hilo de este tipo, un hilo cortado o similar.

El método de tejido y la disposición del hilo 12 de refuerzo en la capa S (10a) no están particularmente limitados. Puede emplearse una disposición apropiada y adecuada teniendo en cuenta el tamaño y la forma de la membrana 1 de intercambio iónico, las propiedades físicas requeridas para la membrana 1 de intercambio iónico, un entorno de uso y similares. Por ejemplo, el hilo 12 de refuerzo puede estar dispuesto a lo largo de una dirección predeterminada de la capa S (10a). Desde el punto de vista de la estabilidad dimensional, se prefiere que una hebra del hilo 12 de refuerzo esté dispuesta a lo largo de una primera dirección predeterminada y otra hebra del hilo 12 de refuerzo esté dispuesta a lo largo de una segunda dirección sustancialmente perpendicular a la primera dirección (véase la figura 3). Una pluralidad de hebras del hilo de refuerzo están dispuestas en el

interior de la capa S (10a) de dirección longitudinal del cuerpo principal de membrana, de manera que se ejecuta sustancialmente de manera directa. Esto tiende a impartir una estabilidad dimensional y una resistencia mecánica excelentes en muchas direcciones. Por ejemplo, se prefiere una disposición en la que el hilo 12 de refuerzo dispuesto a lo largo de la dirección longitudinal (urdimbres) esté entrelazado con el hilo 12 de refuerzo dispuesto a lo largo de la dirección lateral (tramas) en la superficie de la capa S (10a). La disposición está más preferiblemente en forma de tafetán que se teje permitiendo que las urdimbres y las tramas pasen por encima y por debajo de cada una de ellas alternativamente, tejido de gasa en el que dos urdimbres se tejen en tramas mientras se retuercen, tejido de esterilla que se teje insertando, en dos o más urdimbres dispuestas paralelamente, tramas del mismo número, o similares, desde el punto de vista de la estabilidad de las dimensiones y la resistencia mecánica.

En particular, el hilo 12 de refuerzo está dispuesto preferiblemente a lo largo de la dirección de la máquina (MD) y de la dirección transversal (TD) de la membrana 1 de intercambio iónico. Es decir, el hilo 12 de refuerzo está preferiblemente tejido como tafetán en la MD y en la TD. En el presente documento, la MD se refiere a la dirección en la que se transporta el cuerpo 10 principal de membrana y el material de fortalecimiento (dirección de flujo) en la etapa de producción de la membrana de intercambio iónico descrita a continuación, y la TD se refiere a la dirección sustancialmente perpendicular a la MD. El hilo tejido a lo largo de la MD se denomina hilo MD y el hilo tejido a lo largo de la TD se denomina hilo TD. La membrana 1 de intercambio iónico usada en la electrólisis suele ser rectangular. Por tanto, con frecuencia, su dirección longitudinal es la MD y la dirección del ancho es la TD. Al entrelazar el hilo 12 de refuerzo que es el hilo MD con el hilo 12 de refuerzo que es el hilo TD, tienden a impartirse una estabilidad dimensional y una resistencia mecánica excelentes en muchas direcciones.

El intervalo de disposición del hilo 12 de refuerzo no está particularmente limitado. El hilo de refuerzo puede estar dispuesto de forma apropiada y adecuada teniendo en cuenta las propiedades físicas requeridas para la membrana 1 de intercambio iónico, un entorno de uso y similares.

(Razón de apertura)

En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, la razón de apertura del hilo 12 de refuerzo no está particularmente limitada, y es preferiblemente del 30% o más, más preferiblemente del 50% o más y del 90% o menos. La razón de apertura es preferiblemente del 30% o más, desde el punto de vista de las propiedades electroquímicas de la membrana 1 de intercambio iónico, y preferiblemente del 90% o menos, desde el punto de vista de la resistencia mecánica de la membrana 1 de intercambio iónico.

La razón de apertura a la que se hace referencia en el presente documento es una razón de un área total de una superficie a través de la cual pueden pasar sustancias tales como iones (un electrolito líquido y los cationes contenidos en el mismo (por ejemplo, iones de sodio)) (B) con respecto al área proyectada de cualquiera de las superficies del cuerpo 10 principal de membrana (A) (B/A). El área total de una superficie a través de la cual pueden pasar sustancias tales como iones (B) puede ser la suma del área proyectada de la región de la membrana 1 de intercambio iónico en la que los cationes, el electrolito líquido y similares no están interrumpidos por el hilo 12 de refuerzo incluido en la membrana 1 de intercambio iónico, o similar.

La figura 14 ilustra una vista conceptual para ilustrar la razón de apertura de la membrana de intercambio iónico según la presente realización. La figura 14, en la que se amplía una porción de la membrana 1 de intercambio iónico, muestra únicamente la disposición del hilo 12 de refuerzo en las regiones, omitiendo la ilustración de los demás elementos. A continuación, la sustracción del área proyectada total del hilo 12 de refuerzo (C) del área proyectada de la membrana de intercambio iónico que incluye el hilo 12 de refuerzo dispuesto a lo largo de la dirección longitudinal y el hilo 12 de refuerzo dispuesto a lo largo de la dirección lateral (A) puede determinar el área total de la región a través de la cual pueden pasar sustancias tales como iones (B) en el área de la región descrita anteriormente (A). Es decir, la razón de apertura puede determinarse mediante la siguiente fórmula (I):

$$\text{Razón de apertura} = (B) / (A) = ((A) - (C)) / (A) \quad (I).$$

De estas formas de hilo 12 de refuerzo, las formas particularmente preferidas son el hilo de cinta y los monofilamentos altamente orientados que contienen PTFE, desde el punto de vista de la resistencia al calor y la resistencia química. Específicamente, el hilo de refuerzo se forma más preferiblemente como tafetán usando de 50 a 300 deniers de hilo de cinta obtenido cortando una lámina porosa de alta resistencia constituida por PTFE en forma de cinta o un monofilamento altamente orientado constituido por PTFE a una densidad de tejido de 10 a 50 hebras/pulgada, con un grosor en el intervalo de 50 a 100  $\mu\text{m}$ . La razón de apertura de la membrana de intercambio iónico que incluye tal hilo de refuerzo es preferiblemente del 60% o más.

La forma del hilo de refuerzo no está particularmente limitada, y los ejemplos del mismo incluyen hilo redondo e hilo de cinta. Estas formas no están particularmente limitadas.

(Razón de área de abertura)

La membrana de intercambio iónico según la presente realización 1 tiene preferiblemente una proporción del área total de las porciones 102 de abertura basada en el área de la superficie de la capa S (10a) en la que se forman las porciones 102 de abertura (razón de área de abertura) del 0,4 al 15%. Cuando la razón de área de abertura se limita a un intervalo de este tipo, las impurezas en el electrolito líquido tienen una influencia menor en el rendimiento electrolítico, y puede ejercerse un rendimiento electrolítico estable. Cuando la razón de área de abertura es del 0,4% o más, tienden a reducirse más el aumento de la tensión electrolítica, la disminución de la eficiencia de corriente y la disminución de la pureza del producto que va a obtenerse, que están provocados por la infiltración de las impurezas contenidas en el electrolito líquido en la membrana 1 de intercambio iónico y la acumulación de las impurezas en el interior del cuerpo 10 principal de membrana. Cuando la razón de área de abertura de la presente realización es del 15% o menos, tienden a ser reducidos más la disminución de la resistencia de la membrana y la exposición del hilo de refuerzo. Es decir, cuando la razón de área de abertura de la membrana 1 de intercambio iónico según la presente realización se ajusta para estar en el intervalo descrito anteriormente, puede facilitarse un flujo de emisión desde los orificios 104 continuos a través de las porciones 102 de abertura hacia el exterior de la membrana, incluso cuando las impurezas se acumulan en el interior del cuerpo 10 principal de membrana. Por tanto, las impurezas tienen una influencia menor en el rendimiento electrolítico, y puede ejercerse un rendimiento electrolítico estable durante un largo periodo.

En particular, en la electrólisis de cloruro alcalino, el cloruro alcalino usado como líquido anódico y el hidróxido alcalino usado como líquido catódico contienen compuestos metálicos, iones metálicos e impurezas tales como sustancias orgánicas. Por tanto, tales impurezas tienen una influencia mayor en la tensión electrolítica y la eficiencia de corriente en la electrólisis de cloruro alcalino. Sin embargo, cuando la razón de área de abertura de la membrana 1 de intercambio iónico según la presente realización se ajusta para estar en el intervalo descrito anteriormente, es probable que el electrolito líquido se suministre al interior de la membrana de intercambio iónico en la electrólisis. Esto cambia la concentración de las impurezas en el interior de la membrana, y puede reducirse la cantidad de las impurezas acumuladas en el interior de la membrana. Cuando los iones metálicos generados a partir de la elución del cátodo o las impurezas contenidas en el electrolito líquido suministrado al lado del cátodo de la membrana se infiltran en el interior de la membrana, las impurezas descritas anteriormente pueden permear a través de las porciones 102 de abertura y los orificios 104 continuos hacia el exterior del cuerpo 10 principal de membrana sin ninguna dificultad. Por este motivo, puede reducirse la influencia de las impurezas generadas durante la electrólisis de cloruro alcalino en el rendimiento electrolítico, y puede mantenerse un rendimiento electrolítico estable durante un largo periodo. Además, también puede evitarse el aumento de la concentración de impurezas (cloruro alcalino y similares) en el hidróxido alcalino, que es el producto. Desde el punto de vista de la reducción de la influencia de las impurezas en el rendimiento electrolítico en la membrana 1 de intercambio iónico según la presente realización y el mantenimiento de una resistencia constante de la membrana, la razón de área de abertura de las porciones 102 de abertura es más preferiblemente del 0,5% al 10%, aún más preferiblemente del 0,5 al 5%. La razón de área de abertura descrita anteriormente puede comprobarse mediante un método descrito en los ejemplos y puede controlarse para que esté en el intervalo descrito anteriormente, por ejemplo, empleando las condiciones de producción preferibles descritas a continuación.

En la presente realización, la razón de área de abertura de las porciones de abertura es la razón del área de las porciones de abertura con respecto al área proyectada, cuando la membrana de intercambio iónico se observa desde la superficie superior, en la superficie de la membrana de intercambio iónico.

(Densidad de abertura)

En la membrana 1 de intercambio iónico según la presente realización, la densidad de abertura de las porciones 102 de abertura en la superficie de la capa S (10a) no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 10 a 1000 porciones de abertura/cm<sup>2</sup>, más preferiblemente de 20 a 800 porciones de abertura/cm<sup>2</sup>. La densidad de abertura a la que se hace referencia en el presente documento es el número de porciones 102 de abertura formadas en 1 cm<sup>2</sup> de la superficie de la capa S (10a) en la que se forman las porciones 102 de abertura. Cabe señalar que 1 cm<sup>2</sup> de la superficie de la capa S (10a) es el área proyectada cuando la capa S (10a) se observa desde la superficie superior. Cuando la densidad de abertura de la abertura 102 es de 10 porciones de abertura/cm<sup>2</sup> o más, el área promedio por abertura 102 puede ser apropiadamente más pequeña y, por tanto, puede ser suficientemente menor que el tamaño de un orificio (poro) a partir del cual puede producirse una fisura, que es una causa de la reducción de la resistencia de la membrana 1 de intercambio iónico. Cuando la densidad de abertura de las porciones 102 de abertura es de 1000 porciones de abertura/cm<sup>2</sup> o menos, el área promedio por abertura 102 tiene un tamaño lo suficientemente grande como para permitir que los iones metálicos y los cationes contenidos en el electrolito líquido se infiltren en los orificios 104 continuos y, por tanto, la membrana 1 de intercambio iónico tiende a suministrar iones metálicos y cationes o a permitir que los iones metálicos y los cationes permeen de manera más eficiente. La densidad de abertura descrita anteriormente puede controlarse para que esté en el intervalo descrito, por ejemplo, empleando las condiciones de producción preferibles descritas a continuación.

(Razón de área expuesta)

La figura 15 ilustra una vista en sección transversal esquemática de un segundo aspecto de la membrana de intercambio iónico según la presente realización. En la presente realización, tal como se muestra en la membrana 2 de intercambio iónico en la figura 15, la porción A5 expuesta, que es una porción del hilo 22 de refuerzo expuesta, puede formarse en la superficie del cuerpo 20 principal de membrana en la que se forman las porciones 21 elevadas y las porciones 202 de abertura. En la presente realización, la porción expuesta es preferiblemente más pequeña. Es decir, una razón de área expuesta descrita a continuación es preferiblemente del 5% o menos, más preferiblemente del 3% o menos, aún más preferiblemente del 1% o menos. Lo más preferiblemente, la razón de área expuesta es del 0%, es decir, no se forma ninguna porción expuesta. La porción A5 expuesta se refiere en el presente documento a un sitio en el que el hilo 22 de refuerzo está expuesto externamente desde la superficie del cuerpo 20 principal de membrana. Por ejemplo, cuando la superficie del cuerpo 20 principal de membrana está recubierta con una capa de recubrimiento descrita a continuación, la porción A5 expuesta se refiere a una región a partir de la cual el hilo 22 de refuerzo está expuesto externamente en la superficie del cuerpo 20 principal de membrana después de que se retire la capa de recubrimiento. Cuando la razón de área expuesta es del 5% o menos, tiende a reducirse un aumento de la tensión electrolítica y a reducirse más un aumento de la concentración de iones cloruro en el hidróxido alcalino que va a obtenerse. La razón de área expuesta descrita anteriormente se calcula mediante la siguiente fórmula, y puede controlarse para que esté en el intervalo descrito anteriormente, por ejemplo, empleando las condiciones de producción preferibles descritas a continuación:

20 Razón de área expuesta (%) = (Suma de área proyectada de las porciones expuestas, que son porciones del hilo de refuerzo expuestas cuando la superficie del cuerpo principal de membrana se observa desde la superficie superior) / (área proyectada de la superficie del cuerpo principal de membrana) x 100.

En la presente realización, el hilo 22 de refuerzo contiene preferiblemente un polímero que contiene flúor, tal como politetrafluoroetileno (PTFE). Cuando el hilo 22 de refuerzo constituido por un polímero que contiene flúor está expuesto en la superficie del cuerpo 20 principal de membrana, la superficie de la porción A5 expuesta puede mostrar hidrofobicidad. Cuando el gas generado electrolíticamente en estado de disolución y los cationes se adsorben en la porción expuesta, que es hidrófoba, puede inhibirse la permeación de membrana de los cationes. En un caso de este tipo, la tensión electrolítica aumenta, y la concentración de iones cloruro en el hidróxido alcalino que va a obtenerse también puede aumentar. En la presente realización, el establecimiento de la razón de área expuesta al 5% o menos permite que la razón de existencia de la porción expuesta hidrófoba esté en un intervalo apropiado, y el aumento de la tensión electrolítica y el aumento de los iones cloruro en el hidróxido alcalino descritos anteriormente tienden a reducirse eficazmente.

Además, el gas generado electrolíticamente en estado de solución y las impurezas del electrolito líquido, tales como iones metálicos que adsorben las porciones expuestas, se infiltran en el interior del cuerpo 20 principal de membrana y permean la membrana, convirtiéndose en impurezas del hidróxido de sodio. En la presente realización, el establecimiento de la razón de área expuesta al 3% o menos tiende a reducir más eficazmente la adsorción, la infiltración y la permeación de las impurezas y, por tanto, tiende a permitir que se produzca un hidróxido de sodio más altamente puro.

En particular, en la membrana 2 de intercambio iónico según la presente realización, dado que la razón de área de abertura descrita anteriormente es del 0,4 al 15% y la razón de área expuesta descrita anteriormente es del 5% o menos, puede reducirse adicionalmente la disminución de la eficiencia de corriente debido a las impurezas. En el caso de la electrólisis alcalina, la concentración de las impurezas en el hidróxido de sodio, que es un producto, tiende a mantenerse más baja. Además, también se reduce el aumento de la tensión electrolítica y, por tanto, tiende a permitirse un rendimiento electrolítico más estable.

En la presente realización, la razón de área expuesta de las porciones expuestas es la suma del área proyectada de las porciones expuestas formadas en el hilo de refuerzo basada en la suma del área proyectada del hilo de refuerzo, cuando se observa desde la superficie superior. La razón de área expuesta será un índice que indica cuánto está expuesto el hilo de refuerzo incluido en la membrana de intercambio iónico. Por consiguiente, la razón de área expuesta de las porciones expuestas puede calcularse directamente determinando el área proyectada del hilo de refuerzo y el área proyectada de las porciones expuestas, y también puede calcularse usando la razón de apertura descrita anteriormente mediante la siguiente fórmula (II). A continuación, se dará una descripción más específica con referencia a los dibujos. La figura 16 ilustra una vista esquemática para ilustrar la razón de área expuesta de la membrana 2 de intercambio iónico según la presente realización. La figura 16, en la que se amplía una porción de la membrana 2 de intercambio iónico, tal como se observa desde la superficie superior, sólo muestra la disposición del hilo 22 de refuerzo, omitiendo la ilustración de los demás elementos. En la figura 16, se forman una pluralidad de porciones A5 expuestas en la superficie del hilo 22 de refuerzo dispuesto a lo largo de la dirección longitudinal y del hilo 22 de refuerzo dispuesto a lo largo de la dirección lateral. En este caso, la suma del área proyectada de las porciones A5 expuestas, tal como se observa desde la superficie superior, se toma como S1 y la suma del área proyectada del hilo 22 de refuerzo se toma como S2. Entonces, la razón de área expuesta se representa por S1/S2, y la fórmula (II) puede derivarse usando la fórmula (I) descrita a continuación.

La razón de área expuesta es  $S1/S2$ .

En el presente documento, basándose en la fórmula (I) anterior, se establece que

$$S2 = C = A - B = A(1 - B/A) = A(1 - \text{razón de apertura})$$

y, por tanto, da como resultado

$$\text{Razón de área expuesta} = S1/(A(1 - \text{razón de apertura})) \quad (II).$$

en la que

S1: suma del área proyectada de las porciones A5 expuestas ,

S2: suma del área proyectada del hilo 22 de refuerzo,

A: área proyectada de la membrana de intercambio iónico que incluye el hilo 22 de refuerzo dispuesto a lo largo de la dirección longitudinal y el hilo 12 (22) de refuerzo dispuesto a lo largo de la dirección lateral (véase la figura 14),

B: área total de la región a través de la cual pueden pasar sustancias tales como iones (B) (véase la figura 14), y

C: superficie total del hilo 22 de refuerzo.

Tal como se muestra en la figura 15, la membrana 2 de intercambio iónico según la presente realización incluye un cuerpo 20 principal de membrana constituido por una capa S (20a) y una capa C (20b) y un hilo 22 de refuerzo en el interior de la capa S (20a) y, en la superficie de la capa S (20a) en la que se forman las porciones 202 de abertura, se forman porciones 21 elevadas que tienen una altura de 20  $\mu\text{m}$  o más, tal como se observa en una sección transversal. Tal como se describió anteriormente, en la presente realización, cuando la dirección vertical con respecto a la superficie de la capa S (20a) se toma como la dirección de la altura (por ejemplo, véanse la flecha  $\alpha$  y la flecha  $\beta$  en la figura 15), la superficie que tiene porciones 202 de abertura tiene preferiblemente porciones 21 elevadas. La capa S (20a), que tiene las porciones 202 de abertura y las porciones 21 elevadas, permite que el electrolito líquido se suministre suficientemente al cuerpo 20 principal de membrana en la electrólisis y, por tanto, la influencia de las impurezas puede reducirse más. Además, las porciones 202 de abertura, las porciones expuestas y las porciones 21 elevadas se forman más preferiblemente en la superficie de la capa S (20a). Normalmente, la membrana de intercambio iónico se usa en estrecho contacto con el ánodo con el fin de reducir la tensión electrolítica. Sin embargo, cuando la membrana de intercambio iónico entra en estrecho contacto con el ánodo, el electrolito líquido (el líquido del ánodo, tal como salmuera) resulta improbable de suministrar. Entonces, dado que las porciones elevadas se han formado en la superficie de la membrana de intercambio iónico, el estrecho contacto de la membrana de intercambio iónico con el ánodo puede suprimirse para permitir así que el electrolito líquido se suministre sin problemas. Como resultado, puede evitarse que los iones metálicos u otras impurezas se acumulen en la membrana de intercambio iónico, se reduce la concentración de iones cloruro en el hidróxido alcalino que va a obtenerse y, por tanto, puede reducirse el daño de la superficie del cátodo de la membrana.

(Capa de recubrimiento)

La membrana de intercambio iónico según la presente realización tiene preferiblemente además una capa de recubrimiento con la que se recubre al menos una porción de al menos una superficie del cuerpo principal de membrana, desde el punto de vista de la prevención de la adsorción de gas en la superficie del lado del cátodo y la superficie del lado del ánodo en la electrólisis. La figura 17 ilustra una vista en sección transversal esquemática de un tercer aspecto de la membrana de intercambio iónico según la presente realización. La membrana 3 de intercambio iónico incluye un cuerpo 30 principal de membrana constituido por una capa S (30a) y una capa C (30b) y tiene un hilo 32 de refuerzo dispuesto en el interior del cuerpo 30 principal de membrana. En la superficie del lado de la capa S (30a) (véase la flecha  $\alpha$ ) del cuerpo 30 principal de membrana, se forman una pluralidad de porciones 31 elevadas y se forman una pluralidad de porciones 302 de abertura, y se forma un orificio 304 continuo para conectar al menos dos de las aberturas 302 entre sí en el interior del cuerpo 30 principal de membrana. Además, la superficie de la capa S (30a) (véase la flecha  $\alpha$ ) está recubierta con una capa 34a de recubrimiento, y la superficie de la capa C (30b) (véase la flecha  $\beta$ ) está recubierta con una capa 34b de recubrimiento. Es decir, la membrana 3 de intercambio iónico es una membrana formada por el recubrimiento de las superficies del cuerpo principal de membrana de la membrana 1 de intercambio iónico mostrada en la figura 1 con las capas de recubrimiento. El recubrimiento de cada una de las superficies del cuerpo 30 principal de membrana con las capas 34a o 34b de recubrimiento puede evitar que el gas generado en la electrólisis se adsorba en las superficies de la membrana. Esto puede mejorar adicionalmente la permeabilidad de la membrana a los cationes y, por tanto, la tensión electrolítica tiende a reducirse adicionalmente.

Las porciones 31 elevadas y las porciones 302 de abertura pueden estar completamente recubiertas o no con la capa 34a de recubrimiento. Es decir, las porciones 31 elevadas y la abertura 302 pueden ser visualmente observables desde la superficie de la capa 34a de recubrimiento.

5

Los materiales que constituyen las capas 34a y 34b de recubrimiento no están particularmente limitados, y contienen preferiblemente minerales, desde el punto de vista de la prevención de la adsorción de gas. Los ejemplos de los minerales incluyen, pero no se limitan a, óxido de circonio y óxido de titanio. Como método para formar las capas 34a y 34b de recubrimiento en las superficies del cuerpo 30 principal de membrana, pueden emplearse métodos conocidos, sin limitación particular. Un ejemplo de los mismos es un método para aplicar un líquido preparado mediante la dispersión de partículas finas de óxido inorgánico en una disolución de polímero aglutinante por pulverización o similar (método de pulverización). Los ejemplos del polímero aglutinante incluyen, pero no se limitan a, compuestos de vinilo que tienen grupos funcionales que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico de tipo sulfona. Las condiciones de aplicación no están particularmente limitadas, y la pulverización puede usarse a 60°C, por ejemplo. Los ejemplos de métodos distintos al método de pulverización incluyen, pero no se limitan a, recubrimiento por rodillo.

10

15

La capa 34a de recubrimiento está laminada en la superficie de la capa S (30a). En la presente realización, las porciones 302 de abertura sólo deben estar abiertas en la superficie del cuerpo 30 principal de membrana y no tienen que estar necesariamente abiertas en la superficie de la capa de recubrimiento.

20

Las capas 34a y 34b de recubrimiento sólo deben recubrir al menos una superficie del cuerpo 30 principal de membrana. Por consiguiente, por ejemplo, la capa 34a de recubrimiento puede estar provista sólo en la superficie de la capa S (30a), o la capa 34b de recubrimiento puede estar provista sólo en la superficie de la capa C (30b). En la presente realización, cada una de las superficies del cuerpo 30 principal de membrana está preferiblemente recubierta con las capas 34a o 34b de recubrimiento desde el punto de vista de la prevención de la adsorción de gas.

25

Las capas 34a y 34b de recubrimiento sólo deben recubrir al menos una porción de una superficie del cuerpo 30 principal de membrana y pueden no recubrir necesariamente la superficie por completo. Sin embargo, desde el punto de vista de la prevención de la adsorción de gas, se prefiere que las superficies del cuerpo 30 principal de membrana estén totalmente recubiertas con las capas 34a y 34b de recubrimiento.

30

El grosor promedio de las capas 34a y 34b de recubrimiento es preferiblemente de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , desde el punto de vista de la prevención de la adsorción de gas y del aumento de la resistencia eléctrica debido al grosor.

35

La membrana 3 de intercambio iónico es una membrana formada por el recubrimiento de cada una de las superficies de la membrana 1 de intercambio iónico mostrada en la figura 1 con la capa 34a y 34b de recubrimiento. En cuanto a los elementos y la configuración distintos de las capas 34a y 34b de recubrimiento, pueden emplearse los elementos y la configuración de la membrana 1 de intercambio iónico ya descritos.

40

La figura 18 ilustra una vista en sección transversal esquemática de un cuarto aspecto de la membrana de intercambio iónico según la presente realización. La membrana 4 de intercambio iónico incluye un cuerpo 40 principal de membrana constituido por una capa S (40a) y una capa C (40b) y un hilo 42 de refuerzo dispuesto en el interior de la capa S (40a). En la superficie de la capa S (40a) (véase la flecha  $\alpha$ ), se forman una pluralidad de porciones 41 elevadas y se forman una pluralidad de porciones 402 de abertura, y se forma un orificio 404 continuo para conectar al menos dos de las porciones 402 de abertura entre sí en el interior del cuerpo 40 principal de membrana. Una porción A5 expuesta, que es una porción del hilo 42 de refuerzo expuesta, se forma en la superficie del cuerpo 40 principal de membrana en la que se forman las porciones 402 de abertura. Además, la superficie de la capa S (40a) (véase la flecha  $\alpha$ ) está recubierta con una capa 44a de recubrimiento, y la superficie de la capa C (40b) (véase la flecha  $\beta$ ) está recubierta con una capa 44b de recubrimiento. Es decir, la membrana 4 de intercambio iónico es una membrana formada por el recubrimiento de las superficies del cuerpo principal de membrana de la membrana 2 de intercambio iónico mostrada en la figura 15 con las capas de recubrimiento. El recubrimiento de cada una de las superficies del cuerpo 40 principal de membrana con las capas 44a y 44b de recubrimiento puede evitar que el gas generado en la electrólisis se adsorba en las superficies de la membrana. Esto puede mejorar adicionalmente la permeabilidad de la membrana a los cationes y, por tanto, la tensión electrolítica tiende a reducirse adicionalmente.

45

50

55

En la porción A5 expuesta, sólo se requiere que el hilo 42 de refuerzo esté expuesto en al menos la superficie de la capa S (40a) y no se requiere que esté expuesto en la superficie de la capa 44a de recubrimiento.

60

La membrana 4 de intercambio iónico es una membrana formada por el recubrimiento de cada una de las superficies de la membrana 2 de intercambio iónico mostrada en la figura 15 con las capas 44a y 44b de recubrimiento. En cuanto a los elementos y la configuración distintos de las capas 44a y 44b de recubrimiento, pueden emplearse los elementos y la configuración de la membrana 2 de intercambio iónico ya descritos. En cuanto a las capas 44a y 44b de recubrimiento, pueden emplearse de la misma manera los elementos y la

65

configuración descritos como las capas 34a y 34b de recubrimiento empleadas en la membrana 3 de intercambio iónico mostrada en la figura 17.

[Capacidad de intercambio iónico]

5

En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, la capacidad de intercambio iónico del polímero que contiene flúor se refiere al equivalente de grupos de intercambio por g de resina seca, y puede determinarse mediante valoración por neutralización o análisis espectroscópico de infrarrojos. En el caso de la medición por análisis espectroscópico de infrarrojos, la capacidad de intercambio iónico puede medirse mediante un método descrito en el ejemplo descrito a continuación. En la presente realización, puede usarse como capacidad de intercambio iónico un valor obtenido mediante la medición de un polímero que contiene flúor que va a usarse (antes del tratamiento de hidrólisis) por análisis espectroscópico de infrarrojos, o puede usarse como capacidad de intercambio iónico un valor obtenido mediante la medición por valoración por neutralización después de la hidrólisis. La capacidad de intercambio iónico de la capa S es preferiblemente de 1,43 a 0,98 meq/g, más preferiblemente de 1,10 a 0,98 meq/g. La capacidad de intercambio iónico de la capa C es de 1,10 a 0,80 meq/g, preferiblemente de 1,00 a 0,80 meq/g, más preferiblemente de 0,98 a 0,83 meq/g. En la presente realización, cuando la capa S y/o la capa C está(n) constituida(s) por una pluralidad de capas, cada una de las capas satisface preferiblemente la capacidad de intercambio iónico mencionada anteriormente.

10

15

20

[Electrolizador]

La membrana de intercambio iónico según la presente realización puede usarse en diversos electrolizadores. Es decir, el electrolizador de la presente realización incluye una membrana de intercambio iónico según la presente realización. Tal como se ilustra en la figura 20, un electrolizador 13 incluye al menos un ánodo 11, un cátodo 12 y una membrana de intercambio iónico según la presente realización dispuesta entre el ánodo y el cátodo. El electrolizador puede usarse para diversos tipos de electrólisis, y como ejemplo típico, a continuación se describirá un caso en el que el electrolizador se usa para la electrólisis de una disolución acuosa de cloruro alcalino.

25

30

Las condiciones de electrólisis no están particularmente limitadas, y la electrólisis puede llevarse a cabo en condiciones conocidas. Por ejemplo, con la cámara anódica provista de una disolución acuosa de cloruro alcalino de 2,5 a 5,5 N y la cámara catódica provista de agua o de una disolución acuosa diluida de hidróxido alcalino, la electrólisis puede llevarse a cabo en condiciones que incluyen una temperatura de electrólisis de 50 a 120°C y una densidad de corriente de 5 a 100 A/dm<sup>2</sup>.

35

La configuración del electrolizador según la presente realización no está particularmente limitada, y puede ser monopolar o bipolar, por ejemplo. Los materiales que constituyen el electrolizador no están particularmente limitados. Como materiales para la cámara anódica, se prefieren el titanio y similares, que son resistentes al cloruro alcalino y al cloro. Como materiales para la cámara catódica, se prefieren el níquel y similares, que son resistentes al hidróxido alcalino y al hidrógeno. En cuanto a la disposición de los electrodos, incluso cuando la membrana de intercambio iónico y el ánodo están dispuestos con un espacio apropiado entre ellos o incluso cuando el ánodo está dispuesto en contacto con la membrana de intercambio iónico, la membrana de intercambio iónico puede usarse sin ningún problema. En un electrolizador de contacto (electrolizador de base sin intersticios), en el que no se proporciona ningún espacio entre la membrana de intercambio iónico y el ánodo ni entre la membrana de intercambio iónico y el cátodo, la membrana de intercambio iónico de la presente realización logra un mayor efecto.

40

45

[Método para producir membranas de intercambio iónico]

50

Un ejemplo adecuado de un método para producir una membrana de intercambio iónico según la presente realización incluye un método que incluye las siguientes etapas (1) a (6):

(1) una etapa de producción de un polímero que contiene flúor que tiene grupos de intercambio iónico o precursores de grupos de intercambio iónico, que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico por hidrólisis;

55

(2) una etapa de obtención de un material de fortalecimiento en el que el hilo de sacrificio, que es soluble en ácido o álcali y forma orificios continuos, se dispone entre hebras adyacentes del hilo de refuerzo entrelazando al menos una pluralidad de hebras del hilo de refuerzo y del hilo de sacrificio;

60

(3) una etapa de formación de una película a partir del polímero que contiene flúor que tiene grupos de intercambio iónico o precursores de grupos de intercambio iónico, que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico por hidrólisis, para obtener una película;

65

(4) una etapa de incrustación del material de fortalecimiento en la película para obtener un cuerpo principal de membrana que incluya el material de fortalecimiento dispuesto en el mismo;

(5) una etapa de hidrólisis de los precursores de grupos de intercambio iónico del polímero de flúor con ácido o álcali para obtener grupos de intercambio iónico y para disolver el hilo de sacrificio para formar así orificios continuos en el interior del cuerpo principal de membrana (etapa de hidrólisis), y

5

(6) una etapa de formación de las porciones de abertura en la superficie de la membrana del cuerpo principal de membrana mediante el pulido de la superficie de la membrana.

Según el método descrito anteriormente, en la etapa (4) de incrustación, el cuerpo principal de membrana que tiene las porciones elevadas deseadas formadas puede obtenerse mediante el control de las condiciones de tratamiento, tales como la temperatura, la presión y el tiempo durante la incrustación. A continuación, en la etapa (5), la disolución del hilo de sacrificio dispuesto en el interior del cuerpo principal de membrana permite la formación de orificios continuos en el interior del cuerpo principal de membrana y, en la etapa (6), la formación de porciones de abertura en la superficie de la membrana. Esto permite obtener la membrana de intercambio iónico. A continuación, se describirá con más detalle cada una de las etapas.

10

15

Etapa (1): Producción del polímero que contiene flúor

En la presente realización, puede obtenerse un polímero que contiene flúor que tiene grupos de intercambio iónico o precursores de grupos de intercambio iónico, que pueden convertirse en grupos de intercambio iónico por hidrólisis, polimerizando adecuadamente los monómeros anteriores que se mencionaron anteriormente. Para controlar la capacidad de intercambio iónico del polímero que contiene flúor, sólo se requiere que la razón de mezcla de los monómeros de la materia prima y similares se ajuste en la etapa de producción tal como se mencionó anteriormente.

20

25

Etapa (2): Etapa de obtención del material de fortalecimiento

En la etapa (2), el ajuste de la forma y la disposición del hilo de refuerzo, el hilo de sacrificio y similares puede controlar la razón de área de abertura, la razón de área expuesta, la densidad de abertura, la disposición de los orificios continuos y similares. Por ejemplo, cuando el hilo de sacrificio se hace más grueso, es probable que el hilo de sacrificio se sitúe cerca de la superficie del cuerpo principal de membrana en la etapa (4) descrita a continuación. El hilo de sacrificio se disuelve en la etapa (5) descrita a continuación, y es probable que se formen porciones de abertura puliendo la superficie en la etapa (6).

30

35

El control del número de hebras del hilo de sacrificio también puede controlar la densidad de abertura. Asimismo, cuando el hilo de refuerzo se hace más grueso, es probable que el hilo de refuerzo sobresalga hacia fuera de la superficie del cuerpo principal de membrana en la etapa (6) descrita a continuación y, por tanto, es probable que se formen porciones expuestas.

40

45

Además, la razón de apertura mencionada anteriormente del hilo de refuerzo puede controlarse ajustando el grosor del hilo de refuerzo y de la malla, por ejemplo. Es decir, un hilo de refuerzo más grueso tiende a reducir la razón de apertura, y un hilo de refuerzo más fino tiende a aumentar la razón de apertura. Un aumento de la malla tiende a reducir la razón de apertura, y menos malla tiende a aumentar la razón de apertura. Desde el punto de vista del aumento adicional del rendimiento electrolítico, la razón de apertura se aumenta preferiblemente tal como se describió anteriormente, y desde el punto de vista de la obtención de resistencia, la razón de apertura se reduce preferiblemente.

Etapa (3): Etapa de formación de la película

En la etapa (3), se forma una película a partir del polímero que contiene flúor obtenido en la etapa (1) mediante el uso de una prensa extrusora. La película puede tener una estructura de dos capas de una capa de ácido sulfónico y una capa de ácido carboxílico, o puede tener una estructura multicapa de tres o más capas tal como se describió anteriormente. El método para formar una película no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen los siguientes:

50

55

- un método en el que las películas se forman por separado a partir de polímeros que contienen flúor, constituyendo cada una de las capas, y
- un método en el que los polímeros que contienen flúor que constituyen la capa de ácido carboxílico y la capa de ácido sulfónico se coextruyen para formar una película compuesta, y un polímero que contiene flúor que constituye otra capa de ácido sulfónico se usa por separado para formar una película.

60

Se prefiere la coextrusión por su contribución al aumento de la fuerza adhesiva en la superficie de contacto.

65

## Etapa (4): Etapa de obtención del cuerpo principal de membrana

En la etapa (4), el material de fortalecimiento obtenido en la etapa (2) se incrusta en la película obtenida en la etapa (3) para obtener un cuerpo principal de membrana que incluye el material de fortalecimiento en el mismo.

- 5 El método de incrustación no está limitado, y un ejemplo del mismo es un método en el que el material de fortalecimiento y la película se laminan en el orden mencionado sobre un papel antiadherente transpirable resistente al calor en una placa plana o un tambor que incluye una fuente de calor y/o una fuente de vacío en el mismo y que tiene muchos poros en la superficie del mismo, y se integra a una temperatura a la que el polímero que contiene flúor de la película se funde mientras que el aire de entre cada una de las capas se evacúa a presión reducida.

15 Los ejemplos del método de incrustación en el caso de una estructura de tres capas de dos capas de ácido sulfónico y una capa de ácido carboxílico incluyen, pero no se limitan a, un método en el que el papel antiadherente, una película que constituye una capa de ácido sulfónico, un material de fortalecimiento, una película que constituye una capa de ácido sulfónico y una película que constituye una capa de ácido carboxílico se laminan en el orden mencionado en un tambor y se integran, y un método en el que el papel antiadherente, una película que constituye una capa de ácido sulfónico, un material de fortalecimiento y una película compuesta en la que una capa de ácido sulfónico se enfrenta al lado del material de fortalecimiento se laminan en el orden mencionado y se integran.

20 Un ejemplo del método de incrustación en el caso de una membrana compuesta que tiene una estructura multicapa de tres o más capas incluye, pero no se limita a, un método en el que el papel antiadherente, una pluralidad de películas que constituyen cada una de las capas, un material de fortalecimiento y una pluralidad de películas que constituyen cada una de las capas se laminan en el orden mencionado en un tambor y se integran.

25 En el caso de una estructura multicapa de tres o más capas, el ajuste se realiza preferiblemente de forma que la película que constituye la capa de ácido carboxílico se lamina en la posición más alejada del tambor y la película que constituye la capa de ácido sulfónico se lamina en una posición cercana al tambor.

30 El método que incluye la integración a una presión reducida tiende a hacer que la tercera capa sobre el material de fortalecimiento sea más gruesa que la de un método de prensado por aplicación de presión. Una variedad de laminaciones descritas en el presente documento es a modo de ejemplo. Después de seleccionar un patrón de laminación apropiado y adecuado (por ejemplo, la combinación de cada una de las capas) teniendo en cuenta la configuración de las capas y las propiedades físicas de un cuerpo principal de membrana deseado, puede llevarse a cabo la coextrusión.

35 Con el fin de mejorar adicionalmente las propiedades eléctricas de la membrana de intercambio iónico según la presente realización, también es posible interponer adicionalmente una capa que contenga tanto grupos funcionales carboxilato como grupos funcionales fluoruro de sulfonilo entre la capa de ácido sulfónico y la capa de ácido carboxílico descritas anteriormente, o usar una capa que contenga tanto grupos funcionales carboxilato como grupos funcionales fluoruro de sulfonilo.

40 Los ejemplos del método para producir un polímero que contiene flúor y que forma esta capa pueden incluir un método en el que un polímero que contiene grupos funcionales carboxilato y un polímero que contiene grupos funcionales fluoruro de sulfonilo se producen por separado y luego se mezclan, y un método en el que tanto los monómeros que contienen grupos funcionales carboxilato como los monómeros que contienen grupos funcionales fluoruro de sulfonilo se copolimerizan.

## Etapa (5): Etapa de hidrólisis

50 En la etapa (5), el hilo de sacrificio incluido en el cuerpo principal de membrana se elimina por disolución en ácido o álcali para formar orificios continuos en el cuerpo principal de membrana. El hilo de sacrificio es soluble en ácido o álcali en la etapa de producción de una membrana de intercambio iónico o en un entorno de electrólisis. Así, la disolución del hilo de sacrificio en ácido o álcali del cuerpo principal de membrana permite que se formen orificios continuos en los sitios correspondientes. La membrana de intercambio iónico que incluye orificios continuos formados en el cuerpo principal de membrana puede obtenerse de esta manera. El hilo de sacrificio puede permanecer en los orificios continuos, sin disolverse completamente ni eliminarse. El hilo de sacrificio que permanece en los orificios continuos puede disolverse y eliminarse mediante el electrolito líquido cuando se lleva a cabo la electrólisis.

60 El ácido o álcali usado en la etapa (5) sólo se requiere para disolver el hilo de sacrificio, y los tipos del mismo no están particularmente limitados. Los ejemplos del ácido incluyen, pero no se limitan a, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido acético y ácido acético que contiene flúor. Los ejemplos del álcali incluyen, pero no se limitan a, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

65 La etapa de formación de orificios continuos mediante la elución del hilo de sacrificio se describirá ahora con más detalle. La figura 19 ilustra una vista esquemática para ilustrar un método para formar orificios continuos de la

membrana de intercambio iónico según la presente realización. La figura 19 muestra únicamente el hilo 52 de refuerzo y el hilo 504a de sacrificio (orificios 504 continuos que se formarán de este modo), omitiendo la ilustración de los demás elementos tales como el cuerpo principal de membrana. En primer lugar, el hilo 52 de refuerzo y el hilo 504a de sacrificio se entrelazan para formar un material 5 de fortalecimiento. A continuación, en la etapa (5), el hilo 504a de sacrificio se eluye para formar los orificios 504 continuos.

Si el hilo de sacrificio se disuelve por completo en la etapa (5), tal como se describe en la patente japonesa n.º 5844653, en el caso de que la membrana de intercambio iónico se monte en un electrolizador y se vierta una disolución acuosa de cloruro alcalino en el electrolizador, la disolución acuosa de cloruro alcalino puede salirse de la celda a través de los orificios de disolución. Por tanto, se prefiere dejar del 30 al 80% del diámetro del hilo de sacrificio.

El método descrito anteriormente es sencillo porque el entretejido del hilo 52 de refuerzo y del hilo 504a de sacrificio puede ajustarse dependiendo de la disposición del hilo 52 de refuerzo, de los orificios 504 continuos y de las porciones de abertura (no mostradas) en el interior del cuerpo principal de membrana de la membrana de intercambio iónico. La figura 19 ejemplifica el material 5 de fortalecimiento de tafetán en el que el hilo 52 de refuerzo y el hilo 504a de sacrificio están entretejidos a lo largo de la dirección longitudinal y la dirección lateral en el papel, y la disposición del hilo 52 de refuerzo y del hilo 504a de sacrificio en el material 5 de fortalecimiento puede variarse según sea necesario.

En la etapa (5), también es posible introducir grupos de intercambio iónico en los precursores de grupos de intercambio iónico mediante la hidrólisis del cuerpo principal de membrana obtenido en la etapa (4).

En el método que incluye la exposición del material de núcleo de sacrificio y del hilo de refuerzo en la superficie de la membrana de intercambio iónico mediante el pulido en la etapa (6), sólo se retira selectivamente el polímero en los orificios continuos que tienen una escasa resistencia a la abrasión. Por tanto, pueden formarse eficazmente porciones de abertura sin aumentar considerablemente la razón de área expuesta del hilo de refuerzo. El método para producir una membrana de intercambio iónico según la presente realización puede aumentar la razón de área de abertura de las porciones de abertura, así como reducir la razón de área expuesta de las porciones expuestas. Un ejemplo del método de pulido incluye, pero no se limita a, un método que incluye poner un rodillo de pulido en contacto con una membrana en funcionamiento y hacer girar el rodillo de pulido a una velocidad mayor que la velocidad de funcionamiento de la membrana o en una dirección opuesta a la dirección de funcionamiento de la membrana. En este caso, una mayor velocidad relativa entre el rodillo de pulido y la membrana, un mayor ángulo de abrazamiento del rodillo de pulido y una mayor tensión de funcionamiento del rodillo de pulido conducen a una mayor razón de área de abertura de las porciones de abertura, pero también conduce a una mayor razón de área expuesta de la porción expuesta. Por tanto, la velocidad relativa entre el rodillo de pulido y la membrana es preferiblemente de 50 m/h a 1000 m/h.

En la membrana de intercambio iónico según la presente realización, como método para formar porciones elevadas en la superficie del cuerpo principal de membrana, que no está particularmente limitado, también puede emplearse un método conocido que incluye la formación de porciones elevadas en una superficie de resina. En la presente realización, un ejemplo del método para formar porciones elevadas en la superficie del cuerpo principal de membrana incluye específicamente un método que incluye someter la superficie del cuerpo principal de membrana a estampado en relieve. Por ejemplo, cuando la película, el material de fortalecimiento y similares están integrados, las porciones elevadas descritas anteriormente pueden formarse usando papel antiadherente estampado en relieve de antemano.

Según el método para producir una membrana de intercambio iónico según la presente realización, las porciones de abertura y las porciones expuestas se forman puliendo la membrana en estado húmedo después de la hidrólisis. Además, el polímero del cuerpo principal de membrana tiene suficiente flexibilidad. Por tanto, la forma de la porción elevada no se modificaría. En el caso de que las porciones elevadas se formen por estampado en relieve, la altura y la densidad de disposición de las porciones elevadas pueden controlarse mediante el control de la forma de estampado en relieve que va a transferirse (forma del papel antiadherente).

Después de que se logren las etapas (1) a (6) mencionadas anteriormente, las capas de recubrimiento mencionadas anteriormente pueden formarse en las superficies de la membrana de intercambio iónico obtenida.

### Ejemplos

A continuación en el presente documento, la presente realización se describirá con detalle mediante ejemplos. La presente realización no pretende limitarse a los siguientes ejemplos.

[Método de medición del grosor de sección transversal promedio de la membrana A]

La membrana de intercambio iónico, después de la etapa de hidrólisis, se cortó en la dirección vertical desde el lado de la capa C o el lado de la capa S hasta la superficie de la capa para obtener una muestra que tuviera un

lado más largo de 6 mm o más y un lado más corto de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . En este momento, tal como se muestra en la figura 4, se permitió que los lados de la muestra fueran paralelos a cuatro hebras del hilo de refuerzo. El grosor de la muestra en un estado que contiene agua se midió con un microscopio óptico con la sección transversal hacia arriba. En este caso, una porción que va a cortarse incluía dos o más hebras adyacentes del hilo de refuerzo, dos o más orificios continuos adyacentes (derivados del hilo de sacrificio) y la porción central de la región rodeada por las hebras del hilo de refuerzo y los orificios continuos, que es una porción indicada por "o" en la figura 4. Un trozo que va a cortarse incluía seis o más hebras del hilo de refuerzo perpendiculares a la dirección de corte. Un trozo de este tipo se muestreó en tres posiciones. A partir de la vista en sección transversal de cada uno de los trozos obtenidos, se midió a tal como se muestra en las figuras 5 a 6 para calcular a (mín) para cada trozo. A partir de a (mín) en tres posiciones, se calculó el grosor de sección transversal promedio de la membrana A.

[Método de medición de los grosores de sección transversal promedio de la membrana B, C1 y C2]

La membrana de intercambio iónico, después de la etapa de hidrólisis, se cortó en la dirección vertical desde el lado de la capa C o el lado de la capa S hasta la superficie de la capa para obtener una muestra que tuviera un lado más largo de 6 mm o más y un lado más corto de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . En este momento, tal como se muestra en la figura 4, se permitió que los lados de la muestra fueran paralelos a cuatro hebras del hilo de refuerzo. El grosor de la muestra en un estado que contiene agua se midió con un microscopio óptico con la sección transversal hacia arriba. En este caso, una porción que va a cortarse era la porción central del hilo de refuerzo, que incluía las porciones indicadas con  $\square$  o  $\Delta$  en la figura 4. Un trozo que va a cortarse incluía 15 o más hebras del hilo de refuerzo perpendiculares a la dirección de corte. Un trozo de este tipo se muestreó en tres posiciones. A partir de la vista en sección transversal de cada uno de los trozos obtenidos, se midieron b, c1 y c2, tal como se muestra en las figuras 7 a 10, para calcular cada uno de b (máx), c1 (máx) y c2 (máx). A partir de b (máx), c1 (máx) y c2 (máx) en tres posiciones, se calcularon los grosores de sección transversal promedio de la membrana B, C1 y C2.

[Medición de la resistencia de la membrana]

La resistencia de la membrana de los ejemplos y ejemplos comparativos, que era la resistencia a la rotura obtenida mediante un ensayo de tracción, se midió mediante el siguiente método. A lo largo de la dirección en un ángulo de 45 grados con respecto al hilo de refuerzo incrustado en la membrana de intercambio iónico, se cortó una muestra que tenía un ancho de 1 cm de la membrana de intercambio iónico sumergida en agua pura. A continuación, se midió el alargamiento de rotura de la muestra en condiciones que incluían una distancia entre mandriles de 5 cm y una velocidad de tracción de 100 mm/minuto según la norma JISK6732. La muestra de medición se almacenó por inmersión en agua pura a 25°C hasta inmediatamente antes de la medición, y se midió en el plazo de tres minutos después de la extracción de la muestra del agua pura. Se midieron siete muestras de la misma membrana de intercambio iónico, y el valor promedio de los siete valores de alargamiento de rotura se tomó como la resistencia de la membrana.

[Medición de la tensión electrolítica]

El electrolizador usado para la electrólisis fue uno en el que se dispusieron en serie cuatro celdas electrolíticas sin intersticios de circulación natural, cada una de las cuales tenía una estructura que incluía una membrana de intercambio iónico dispuesta entre un ánodo y un cátodo. Como cátodo, se usó una malla tejida formada por tejido de punto de un alambre fino de níquel que tenía un diámetro de 0,15 mm y recubierta con óxido de cerio y óxido de rutenio como catalizadores en un tamaño de malla de tamiz de 50. Para poner el cátodo en estrecho contacto con la membrana de intercambio iónico, se dispuso una estera formada por tejido de punto de un alambre fino de níquel entre un colector compuesto por metal expandido de níquel y el cátodo. Como ánodo, se usó metal expandido de titanio recubierto con óxido de rutenio, óxido de iridio y óxido de titanio como catalizadores. Mediante el uso del electrolizador descrito anteriormente, se suministró salmuera al lado del ánodo mientras se ajustaba la concentración a 205 g/l, y se suministró agua al lado del cátodo mientras se mantenía la concentración de hidróxido de sodio al 32% en masa. La electrólisis se llevó a cabo con la temperatura del electrolizador establecida a 85°C, a una densidad de corriente de 6 kA/m<sup>2</sup> bajo una condición en la que la presión de líquido del lado del cátodo del electrolizador era mayor que la presión de líquido del lado del ánodo en 5,3 kPa. La tensión del par entre el ánodo y el cátodo del electrolizador se midió cada día con un voltímetro TR-V1000 fabricado por KEYENCE CORPORATION. El valor promedio de siete días se determinó como tensión electrolítica.

[Medición de la razón de área de las porciones de abertura]

Se analizó una imagen microscópica de la superficie de la membrana de intercambio iónico para medir la razón de área de las porciones de abertura. En primer lugar, se cortó un trozo de 2 mm de longitud y 3 mm de ancho de la superficie del cuerpo principal de membrana de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se usó como muestra. La muestra recortada se tiñó por inmersión en un líquido preparado disolviendo 0,1 g de violeta cristal como colorante en un disolvente mixto de 100 ml de agua y 500 ml de etanol. Se usó un

microscopio (fabricado por Olympus Corporation) para observar el estado de la superficie de la muestra después de teñir con un aumento de 20×. Se cortaron nueve muestras de la superficie de una membrana de intercambio iónico y se usó el valor promedio de las mismas para la evaluación (N = 9).

- 5 Una región blanca no teñida con el colorante corresponde a una abertura o a una porción expuesta del hilo de refuerzo. Si la región corresponde a una abertura o a una porción expuesta se determinó mediante la relación posicional entre el hilo de refuerzo y los orificios continuos de la membrana de intercambio iónico. En el caso de que no se supiera si la región corresponde a una abertura o a una porción expuesta, la región observada por el microscopio descrito anteriormente se observó como objetivo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM), y la determinación se realizó basándose en una micrografía de SEM obtenida en ese momento. Es decir, según la micrografía de SEM, una región blanca no teñida con tinte que estaba mellada con respecto a la superficie del cuerpo principal de membrana se determinó como una abertura, y una región blanca que sobresalía de la superficie del cuerpo principal de membrana se determinó como una porción expuesta.
- 10
- 15 Cuando un orificio continuo atraviesa una abertura o una porción expuesta, la abertura o la porción expuesta puede estar teñida con tinte, y puede observarse una porción blanca no teñida con tinte en un estado dividido. En un caso de este tipo, la abertura y la porción expuesta se consideraron continuas sin estar divididas por un orificio continuo o similar, y se identificó la región blanca no teñida con tinte. Cuando la membrana de intercambio iónico tenía una capa de recubrimiento, la medición se llevó a cabo después de retirar sólo el recubrimiento usando una disolución mixta de agua y etanol y un cepillo suave.
- 20

La razón de área de las porciones de abertura se determinó determinando en primer lugar el área total de las porciones blancas correspondientes a las porciones de abertura de la muestra descrita anteriormente (área de abertura B) y dividiendo el área de abertura entre el área de superficie de la muestra (2 mm × 3 mm = 6 mm<sup>2</sup>). La razón de área de las porciones de abertura fue el valor promedio de los resultados obtenidos mediante la medición en nueve posiciones de la membrana de intercambio iónico (N = 9).

25

[Método de medición de la altura y la densidad de disposición de las porciones elevadas]

- 30 La altura de las porciones elevadas y la densidad de disposición se comprobaron mediante el siguiente método. En primer lugar, en un área de 1000 μm cuadrados de la superficie de la membrana de intercambio iónico, se tomó como referencia un punto que tuviera la menor altura. Las porciones que tenían una altura de 20 μm o más con respecto al punto de referencia se tomaron como porciones elevadas. En este caso, la altura se midió usando un "Color 3D Laser Microscope (VK-9710)" fabricado por KEYENCE CORPORATION. Específicamente, se cortó opcionalmente un trozo de 10 cm × 10 cm de la membrana de intercambio iónico en estado seco. El lado del cátodo de la membrana de intercambio iónico se fijó en una placa plana con cinta adhesiva de doble cara, y la membrana se montó en la platina de medición de forma que el lado del ánodo de la membrana de intercambio iónico quedara frente a la lente de medición. La forma en la superficie de la membrana de intercambio iónico se midió en un área de medición de 1000 μm cuadrados de cada membrana de 10 cm × 10 cm. Se tomó como referencia un punto con la menor altura y se midió la altura con respecto a la referencia para comprobar así las porciones elevadas. La densidad de disposición de las porciones elevadas se determinó cortando opcionalmente tres trozos de 10 cm × 10 cm de la membrana, realizando la medición en nueve puntos de un área de medición de 1000 μm cuadrados de cada membrana de 10 cm × 10 cm y promediando los valores medidos.
- 35
- 40
- 45

El área de las porciones elevadas se comprobó tal como sigue. Es decir, se observó la superficie de la membrana obtenida en la etapa de incrustación (OLYMPUS SZX10) para obtener una imagen. En esta imagen, se marcaron las porciones elevadas, y se usó ¥USB Digital Scale 1.1J (fabricado por Scalar Corporation) como software de análisis para calcular el área de las porciones elevadas/área distinta de las porciones elevadas.

50

[Medición de la capacidad de intercambio iónico]

- Como polímero que contiene flúor que tiene grupos de intercambio iónico, se usó aproximadamente 1 g de un polímero que contiene flúor A-1, un polímero que contiene flúor A-2 o un polímero que contiene flúor B en cada ejemplo descrito a continuación, y se formó a presión a una temperatura aproximadamente 30°C superior al punto de pseudofusión del polímero para obtener una película correspondiente a cada polímero. La película obtenida se midió con un analizador espectroscópico de infrarrojos de transmisión (FTIR-4200 fabricado por JASCO Corporation). A partir de la altura de cada uno de los picos de infrarrojos obtenidos para CF<sub>2</sub>, CF, CH<sub>3</sub>, OH y SO<sub>2</sub>F, se calculó la proporción de unidades estructurales que tienen grupos que pueden convertirse en grupos funcionales ácido carboxílico o grupos funcionales ácido sulfónico. La proporción se tomó como la proporción de unidades estructurales que tienen grupos funcionales ácido carboxílico o grupos funcionales ácido sulfónico obtenidos mediante la hidrólisis del polímero que contiene flúor, y para determinar la capacidad de intercambio iónico se usó una curva de calibración de una muestra que tenía una capacidad de intercambio iónico conocida calculada mediante un método de valoración.
- 55
- 60
- 65

[Ejemplo 1]

Los monómeros representados por la siguiente fórmula general (1) y los monómeros representados por la siguiente fórmula general (2) se copolimerizaron para obtener un polímero que tiene una capacidad de intercambio iónico de 1,05 meq/g, como polímero que contiene flúor S-1.

5  $CF_2 = CF_2 \dots (1)$

$CF_2 = CFO-CF_2CF(CF_3)O-(CF_2)_2-SO_2F \dots (2)$

10 Los monómeros representados por la fórmula general (1) y los monómeros representados por la fórmula general (2) se copolimerizaron para obtener un polímero que tiene una capacidad de intercambio iónico de 1,03 meq/g, como polímero que contiene flúor S-2.

15 Los monómeros representados por la fórmula general (1) y los monómeros representados por la siguiente fórmula general (3) se copolimerizaron para obtener un polímero que tiene una capacidad de intercambio iónico de 0,87 meq/g, como polímero que contiene flúor C-1.

$CF_2 = CFO-CF_2CF(CF_3)O-(CF_2)_2-COOCH_3 \dots (3)$

20 Se suministraron el polímero de flúor S-2 y el polímero de flúor C-1 y se coextruyeron mediante un aparato equipado con dos prensas extrusoras, una matriz con forma de T para la extrusión de dos capas y un aparato de recogida para obtener una película de dos capas (a) que tiene un grosor de 67  $\mu m$ . El resultado de la observación de la sección transversal de la película obtenida con un microscopio óptico mostró que el grosor de la capa S-2 era de 55  $\mu m$  y que el grosor de la capa C era de 12  $\mu m$ . Además, se usó una matriz con forma de T monocapa para obtener una película de una sola capa S-1 (b) que tenía un grosor de 20  $\mu m$ .

30 Como hilo de refuerzo, se proporcionó un hilo de monofilamento de PTFE que tenía un diámetro de hilo de 90 deniers. Como hilo de sacrificio, se proporcionó un hilo de multifilamento formado por la torsión e integración de seis hebras de PET que tenía un diámetro de hilo de 6,7 deniers. Con la densidad de hilo del hilo de refuerzo fijada en 24 hebras/pulgada, se tejió un material textil de tafetán de manera que dos hebras del hilo de sacrificio se dispusieran entre hebras adyacentes del hilo de refuerzo. El material textil tejido obtenido se unió a presión mediante un rodillo a 125°C para obtener un material de fortalecimiento 1. El material de fortalecimiento 1 tenía un grosor de 80  $\mu m$ .

35 En un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en la superficie del mismo, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (b), el material de fortalecimiento 1 y la película de dos capas (a), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de los materiales para obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 4% o menos. Como resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que tenían una altura promedio de 60  $\mu m$  constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/cm<sup>2</sup> y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2 cm<sup>2</sup> por cm<sup>2</sup>.

50 Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N durante 1 hora. A continuación, se pulió la superficie de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 2,4%.

55 En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de  $CF_2 = CF_2$  y  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)O-(CF_2)_2SO_2F$  y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1  $\mu m$  y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

65 Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las

propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica de 2,92 V fue satisfactoria. La resistencia de la membrana fue de 1,40 kgf/cm, por lo que se mantuvo una resistencia suficiente.

[Ejemplo 2]

5 Con el uso de la película de dos capas (a), la película de una sola capa (b) y el hilo de refuerzo usados en el ejemplo 1, en un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en la superficie del mismo, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (b), el material de fortalecimiento 1 y la  
10 película de dos capas (a), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg. Se colocó una placa aislante de calor para que no entrara en contacto con las películas ni con el hilo de refuerzo y para que cubriera la parte superior y la parte lateral de la sección de reducción de presión del tambor. En un estado en el que se impidió que las películas se enfriaran por el aire exterior, los materiales laminados se integraron mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de los materiales para  
15 obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 4% o menos. Como resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que tenían una altura promedio de 60 µm  
20 constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/cm<sup>2</sup> y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2 cm<sup>2</sup> por cm<sup>2</sup>.

Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en  
25 condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N durante 1 hora. A continuación, se pulió la superficie de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 2,2%.

30 En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de  $CF_2 = CF_2$  y  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$  y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1 µm  
35 y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

40 Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica de 2,91 V fue más satisfactoria que la del ejemplo 1. La resistencia de la membrana fue de 1,35 kgf/cm, por lo que se mantuvo una resistencia suficiente.

[Ejemplo comparativo 1]

45 Con el uso de la película de dos capas (a), la película de una sola capa (b) y el hilo de refuerzo usados en el ejemplo 1, en un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en la superficie del mismo, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (b), el material de fortalecimiento 1 y la  
50 película de dos capas (a), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg. Se colocó una placa aislante de calor para que no entrara en contacto con las películas ni con el hilo de refuerzo y para que cubriera la parte superior y la parte lateral de la sección de reducción de presión del tambor. En un estado en el que se dejó fluir aire caliente a 230°C en el interior de la placa de aislamiento térmico, se integraron los materiales laminados mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de  
55 los materiales para obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 6 al 8%. Como resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que  
60 tenían una altura promedio de 60 µm constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/cm<sup>2</sup> y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2 cm<sup>2</sup> por cm<sup>2</sup>.

65 Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N durante 1 hora. A continuación, se pulió la superficie

de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 2,1%.

5

En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de  $CF_2 = CF_2$  y  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$  y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1  $\mu m$  y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

10

Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica fue de 2,93 V, que fue mayor que la del ejemplo 2 a pesar del pequeño grosor promedio A. Además, la variación en la tensión electrolítica debida a la adsorción y desorción de gas aumentó más que en los ejemplos 1 y 2. En cambio, la resistencia de la membrana se redujo considerablemente a 0,95 kgf/cm.

15

20

[Ejemplo comparativo 2]

Se suministraron el polímero de flúor S-2 y el polímero de flúor C-1 usados en el ejemplo 1 y se coextruyeron mediante un aparato equipado con dos prensas extrusoras, una matriz con forma de T para la extrusión de dos capas y un aparato de recogida para obtener una película de dos capas (c) que tenía un grosor de 77  $\mu m$ . El resultado de la observación de la sección transversal de la película obtenida con un microscopio óptico mostró que el grosor de la capa S-2 era de 65  $\mu m$  y que el grosor de la capa C era de 12  $\mu m$ .

25

Con el uso de la película de dos capas (c) y la película de una sola capa (b) y el hilo de refuerzo usados en el ejemplo 1, en un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en su superficie, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (b), el material de fortalecimiento 1 y la película de dos capas (a), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de los materiales para obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 2,5% o menos. Como resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que tenían una altura promedio de 60  $\mu m$  constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/cm<sup>2</sup> y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2 cm<sup>2</sup> por cm<sup>2</sup>.

30

35

40

Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N durante 1 hora. A continuación, se pulió la superficie de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 2,5%.

45

50

En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de  $CF_2 = CF_2$  y  $CF_2 = CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_2F$  y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1  $\mu m$  y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

55

Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica fue de 2,96 V, que era alta. Mientras tanto, la resistencia de la membrana fue de 1,50 kgf/cm, y se mantuvo la resistencia requerida para la membrana de intercambio iónico.

60

65

## [Ejemplo comparativo 3]

Con el uso de la película de dos capas (c), la película de una sola capa (b) y el hilo de refuerzo usados en el ejemplo comparativo 2, en un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en la superficie del mismo, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (b), el material de fortalecimiento 1 y la película de dos capas (c), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg. Se colocó una placa aislante de calor para que no entrara en contacto con las películas ni con el hilo de refuerzo y para que cubriera la parte superior y la parte lateral de la sección de reducción de presión del tambor. En un estado en el que se dejó fluir aire caliente a 230°C en el interior de la placa de aislamiento térmico, se integraron los materiales laminados mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de los materiales para obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 6 al 8%. Como resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que tenían una altura promedio de 60 µm constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/cm<sup>2</sup> y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2 cm<sup>2</sup> por cm<sup>2</sup>.

Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N durante 1 hora. A continuación, se pulió la superficie de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 2,0%.

En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de CF<sub>2</sub> = CF<sub>2</sub> y CF<sub>2</sub> = CFOCF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>F y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1 µm y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica fue de 2,94 V, que era alta. Además, la variación de la tensión electrolítica debida a la adsorción y desorción de gas aumentó más que en los ejemplos 1 y 2. En cambio, la resistencia de la membrana fue de 1,25 kgf/cm, y se mantuvo la resistencia requerida para la membrana de intercambio iónico.

## [Ejemplo 3]

Los monómeros representados por la fórmula general (1) anterior y los monómeros representados por la siguiente fórmula general (3) anterior se copolimerizaron para obtener un polímero que tiene una capacidad de intercambio iónico de 0,85 meq/g, como polímero que contiene flúor C-2.

Se suministraron el polímero de flúor C-2 anterior y el polímero de flúor S-2 usado en el ejemplo 1 y se coextruyeron mediante un aparato equipado con dos prensas extrusoras, una matriz con forma de T para la extrusión de dos capas y un aparato de recogida para obtener una película de dos capas (e) que tenía un grosor de 57 µm. El resultado de la observación de la sección transversal de la película obtenida con un microscopio óptico mostró que el grosor de la capa S-2 era de 45 µm y que el grosor de la capa C era de 12 µm. Además, con el uso del polímero de flúor S-1 usado en el ejemplo 1, se usó una matriz con forma de T monocapa para obtener una película de una sola capa de la capa S-1 (f) que tenía un grosor de 12 µm.

Con el uso de la película de dos capas (e) anterior y la película de una sola capa (b) y el hilo de refuerzo usados en el ejemplo 1, en un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en su superficie, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (f) el material de fortalecimiento 1 y la película de dos capas (e), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de los materiales para obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 3% o menos. Como

resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que tenían una altura promedio de 60  $\mu\text{m}$  constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/ $\text{cm}^2$  y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2  $\text{cm}^2$  por  $\text{cm}^2$ .

5

Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N. A continuación, se pulió la superficie de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 3,0%.

10

En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  y  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$  y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1  $\mu\text{m}$  y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

15

20

Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica fue de 2,92 V, que era una tensión baja. La resistencia de la membrana fue de 1,35 kgf/cm, y se mantuvo la resistencia requerida para la membrana de intercambio iónico.

25

[Ejemplo comparativo 4]

Con el uso de la película de dos capas (e), la película de una sola capa (f) y el hilo de refuerzo usados en el ejemplo 3, en un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en la superficie del mismo, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (f), el material de fortalecimiento 1 y la película de dos capas (e), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg. Se colocó una placa aislante de calor para que no entrara en contacto con las películas ni con el hilo de refuerzo y para que cubriera la parte superior y la parte lateral de la sección de reducción de la presión del tambor. En un estado en el que se dejó fluir aire caliente a 230°C en el interior de la placa de aislamiento térmico, se integraron los materiales laminados mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de los materiales para obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 5 al 7%. Como resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que tenían una altura promedio de 60  $\mu\text{m}$  constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/ $\text{cm}^2$  y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2  $\text{cm}^2$  por  $\text{cm}^2$ .

30

35

40

45

Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N. A continuación, se pulió la superficie de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 2,8%.

50

55

En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  y  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$  y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1  $\mu\text{m}$  y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

60

Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica fue de 2,92 V, y no se observó ninguna reducción

65

de la tensión a pesar de que el grosor promedio A era menor que el del ejemplo 3. Además, la variación de la tensión electrolítica debida a la adsorción y desorción de gas aumentó más que en el ejemplo 3. En cambio, la resistencia de la membrana se redujo considerablemente a 0,95 kgf/cm.

5 [Ejemplo comparativo 5]

Se suministraron el polímero de flúor C-2 y el polímero de flúor S-2 usados en el ejemplo 3 y se coextruyeron mediante un aparato equipado con dos prensas extrusoras, una matriz con forma de T para la extrusión de dos capas y un aparato de recogida para obtener una película de dos capas (g) que tenía un grosor de 87  $\mu\text{m}$ . El resultado de la observación de la sección transversal de la película obtenida con un microscopio óptico mostró que el grosor de la capa S-2 era de 75  $\mu\text{m}$  y que el grosor de la capa C era de 12  $\mu\text{m}$ .

Con el uso de la película de dos capas (g) anterior y la película de una sola capa (f) y el hilo de refuerzo usados en el ejemplo 3, en un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en la superficie del mismo, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (f), el material de fortalecimiento 1 y la película de dos capas (g), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg. Se colocó una placa aislante de calor para que no entrara en contacto con las películas ni con el hilo de refuerzo y para que cubriera la parte superior y la parte lateral de la sección de reducción de presión del tambor. En un estado en el que se dejó fluir aire caliente a 230°C en el interior de la placa de aislamiento térmico, se integraron los materiales laminados mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de los materiales para obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 3% o menos. Como resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que tenían una altura promedio de 60  $\mu\text{m}$  constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/cm<sup>2</sup> y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2 cm<sup>2</sup> por cm<sup>2</sup>.

Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N. A continuación, se pulió la superficie de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 2,7%.

En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  y  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$  y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1  $\mu\text{m}$  y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica fue de 2,96 V, que era alta. En cambio, la resistencia de la membrana fue de 1,50 kgf/cm, y se mantuvo la resistencia requerida para la membrana de intercambio iónico.

[Ejemplo 4]

Con el uso de un material de fortalecimiento 2 que tenía un grosor de 65  $\mu\text{m}$ , que se produjo de la misma manera que el material de fortalecimiento 1 descrito en el ejemplo 1 usando un hilo de multifilamento formado por torsión de PTFE que tenía un diámetro de hilo de 70 deniers como hilo de refuerzo y seis hebras de PET que tenían cada una un diámetro de hilo de 5 deniers como hilo de sacrificio, y la película de dos capas (e) y la película de una sola capa (f) usadas en el ejemplo 3, en un tambor que incluía una fuente de calor y una fuente de vacío en el mismo y que tenía muchos microporos en la superficie del mismo, se laminaron en el orden mencionado el papel antiadherente transpirable resistente al calor estampado en relieve, la película de una sola capa (f), el material de fortalecimiento 2 y la película de dos capas (e), y se integraron a una temperatura de la superficie del tambor de 230°C y a una presión reducida de -650 mmHg mientras se evacuaba el aire de entre cada uno de los materiales para obtener una membrana compuesta. En la etapa de integración, durante el periodo que va desde la alimentación de los materiales hasta el contacto de los materiales con el tambor, se controló que la razón de

extensión de la película de una sola capa y de la película de dos capas en la dirección de funcionamiento fuera del 3% o menos. Como resultado de la observación de la superficie de la membrana obtenida, se observó que en la película del lado del ánodo (b) se formaron porciones sobresalientes semiesféricas que tenían una altura promedio de 60  $\mu\text{m}$  constituidas únicamente por un polímero que tenía grupos de intercambio iónico a una densidad de 250 porciones elevadas/ $\text{cm}^2$  y que el área total de las porciones elevadas era de 0,2  $\text{cm}^2$  por  $\text{cm}^2$ .

Esta membrana compuesta se hidrolizó en una disolución acuosa que contenía el 30% en masa de DMSO y KOH 3,2 N a 80°C durante 0,5 horas, y luego se sometió a un tratamiento de intercambio de sales en condiciones de 50°C usando una disolución de NaOH 0,6 N. A continuación, se pulió la superficie de la membrana compuesta con una tensión de funcionamiento fijada en 20 kg/cm, una velocidad relativa entre un rodillo de pulido y la membrana compuesta fijada en 100 m/minuto y una cantidad de presión del rodillo de pulido fijada en 2 mm para formar porciones de abertura. Las porciones de abertura de la membrana compuesta tenían una razón de área del 2,9%.

En una disolución mixta de agua y etanol a 50/50 partes en masa, se disolvió el 20% en peso de un polímero de flúor que tiene un grupo ácido sulfónico que se obtuvo hidrolizando un copolímero de  $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$  y  $\text{CF}_2 = \text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$  y que tenía una capacidad de intercambio iónico de 1,08 meq/g. A la disolución se le añadió el 40% en peso de óxido de circonio que tenía un diámetro de partícula primario de 1  $\mu\text{m}$  y se dispersó homogéneamente en un molino de bolas para obtener un líquido de suspensión. Este líquido de suspensión se aplicó mediante un método de pulverización a ambas superficies de la membrana de intercambio iónico después de la hidrólisis y se secó para formar capas de recubrimiento.

Se midió el grosor promedio, la resistencia de la membrana y la tensión electrolítica de la membrana de intercambio iónico obtenida tal como se describió anteriormente. Los resultados de la evaluación de las propiedades se muestran en la tabla 1. La tensión electrolítica fue de 2,92 V, que era una tensión baja. La resistencia de la membrana fue de 1,35 kgf/cm, y se mantuvo la resistencia requerida para la membrana de intercambio iónico.

[Tabla 1]

30

	A	B	C1	C2	B/A	Tensión electrolítica (V)	Resistencia de la membrana (kgf/cm)
Ejemplo 1	90	215	110	100	2,39	2,92	1,4
Ejemplo 2	65	220	110	100	3,38	2,91	1,35
Ejemplo comparativo 1	35	235	110	100	6,71	2,93	0,95
Ejemplo comparativo 2	115	225	110	100	1,96	2,96	1,5
Ejemplo comparativo 3	45	240	110	100	5,33	2,94	1,25
Ejemplo 3	80	200	110	100	2,50	2,92	1,35
Ejemplo comparativo 4	30	215	110	100	7,17	2,92	0,95
Ejemplo comparativo 5	85	245	110	100	2,88	2,96	1,5
Ejemplo 4	80	175	100	90	2,19	2,92	1,35

La presente solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa presentada el 27 de enero de 2017 (solicitud de patente japonesa n.º 2017-013283), cuyo contenido se incorpora en el presente documento como referencia.

35

**REIVINDICACIONES**

1. Membrana de intercambio iónico, que comprende:

- 5 una capa S que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido sulfónico;  
una capa C que comprende un polímero que contiene flúor que tiene un grupo ácido carboxílico; y  
una pluralidad de materiales de fortalecimiento dispuestos en el interior de la capa S y que actúan como al  
10 menos uno de un hilo de refuerzo y un hilo de sacrificio;  
en la que A y B, ambos definidos a continuación, satisfacen las siguientes fórmulas (1) y (2):

$$B \leq 240 \mu\text{m} \dots (1)$$

$$2.0 \leq B/A \leq 5.0 \dots (2)$$

en la que, cuando la membrana de intercambio iónico se observa desde una superficie superior,

- 20 A representa un grosor de sección transversal promedio de la membrana medido en agua pura para una región en la que no existen los materiales de fortalecimiento, y  
B representa un grosor de sección transversal promedio de la membrana medido en agua pura para una región en la que las hebras del hilo de refuerzo se solapan entre sí, y para una región en la que el hilo de refuerzo se solapa con el hilo de sacrificio.

2. Membrana de intercambio iónico según la reivindicación 1, en la que A y C1, que se define a continuación, satisfacen la siguiente fórmula (3):

$$40 \mu\text{m} \leq A \leq C1 \dots (3)$$

en la que C1 representa un valor máximo de una distancia entre una superficie de la capa S y el hilo de refuerzo más distante de la superficie de la capa S, midiéndose la distancia en agua pura y en una dirección del grosor de la membrana en la región en la que las hebras del hilo de refuerzo se solapan entre sí.

3. Membrana de intercambio iónico según la reivindicación 1 ó 2, en la que

la capa S tiene un orificio continuo en la misma y una pluralidad de porciones de abertura en la superficie de la misma, y

una razón de un área total de las porciones de abertura con respecto a un área de la superficie de la capa S, determinada tal como se describe en la descripción, es del 0,4 al 15%.

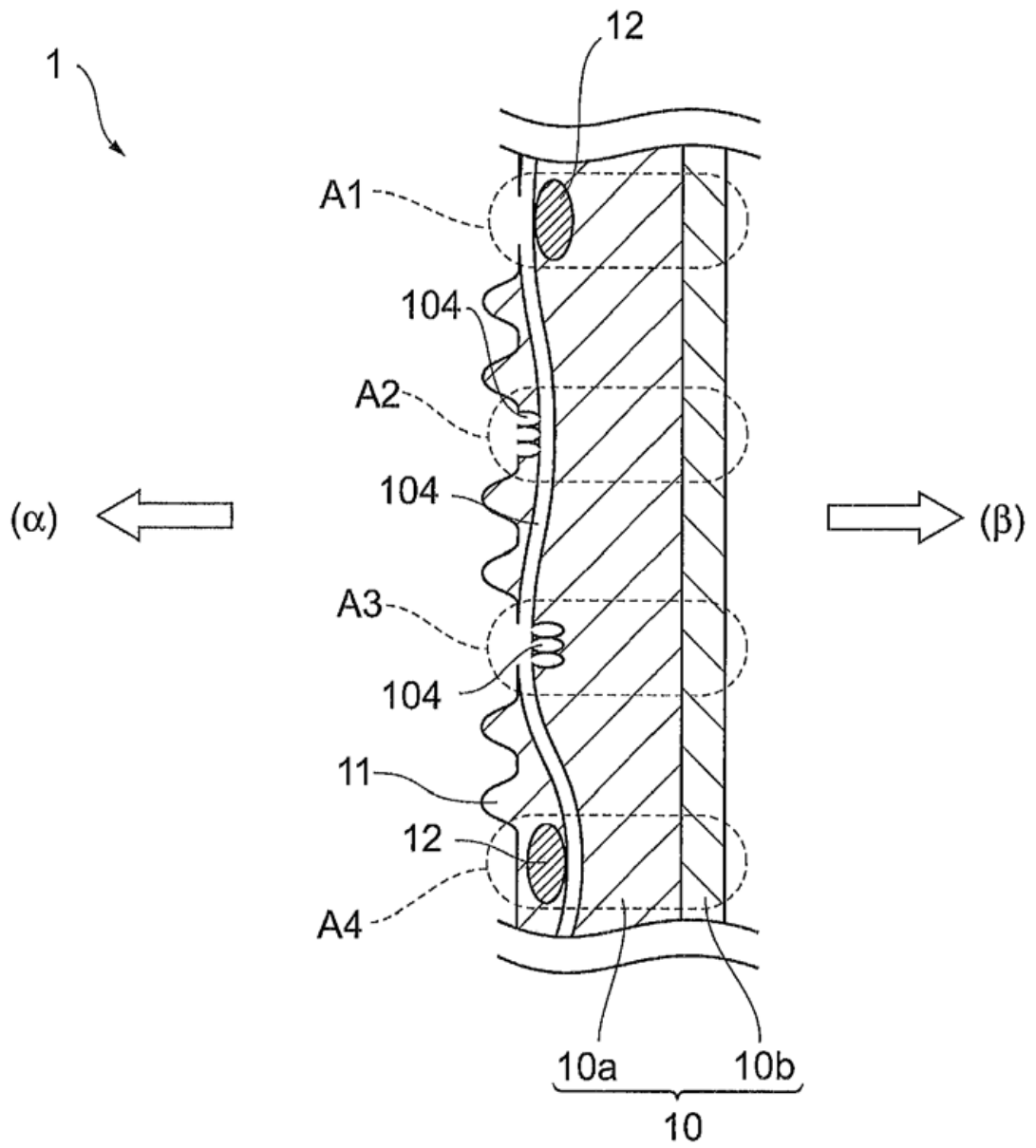
4. Membrana de intercambio iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la superficie de la capa S tiene porciones elevadas que tienen una altura de 20 μm o más, cuando se observa desde una sección transversal.

5. Membrana de intercambio iónico según la reivindicación 4, en la que una densidad de disposición de las porciones elevadas es de 20 a 1500 porciones elevadas/cm<sup>2</sup>.

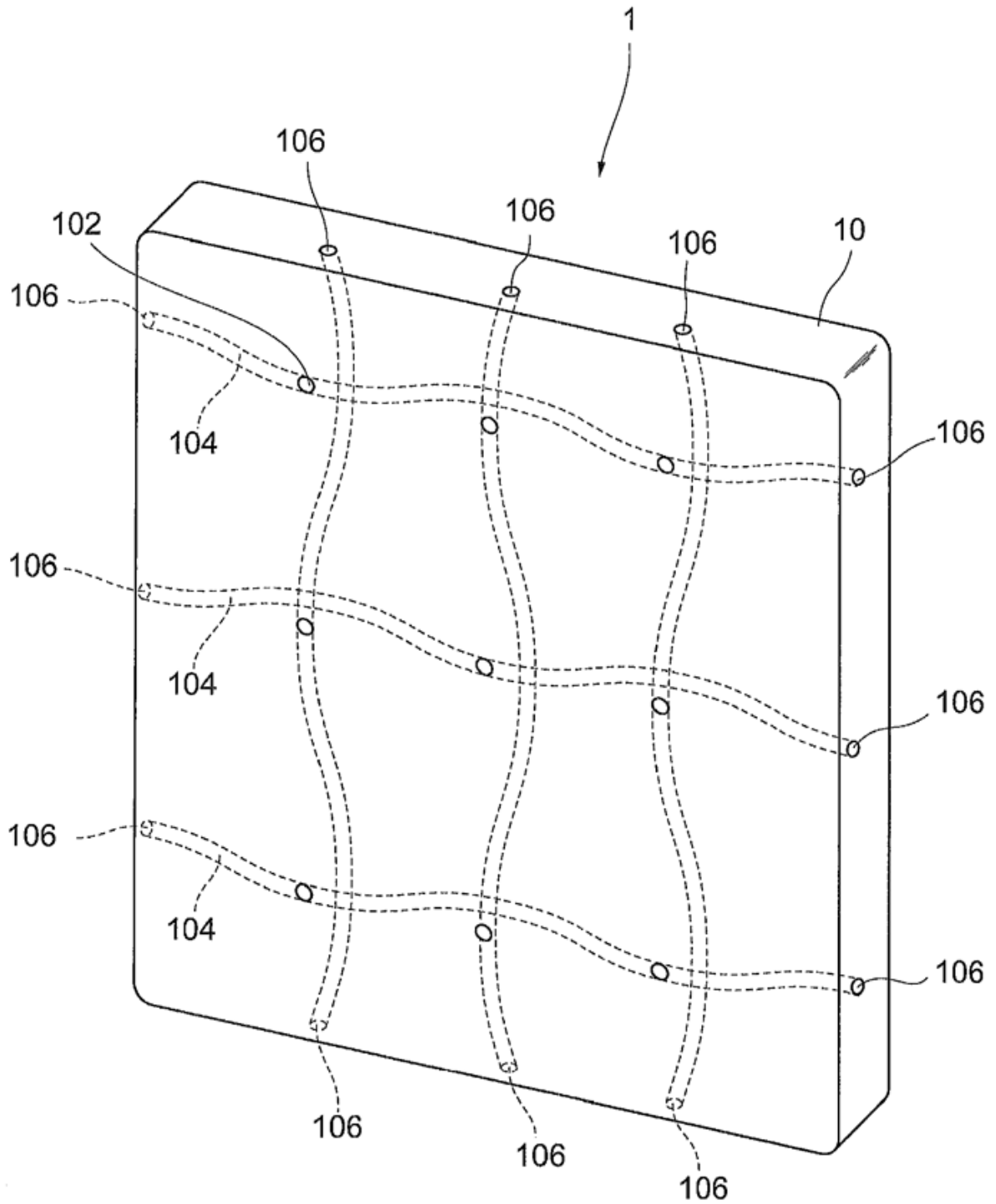
6. Electrolizador que comprende la membrana de intercambio iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Método para producir la membrana de intercambio iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

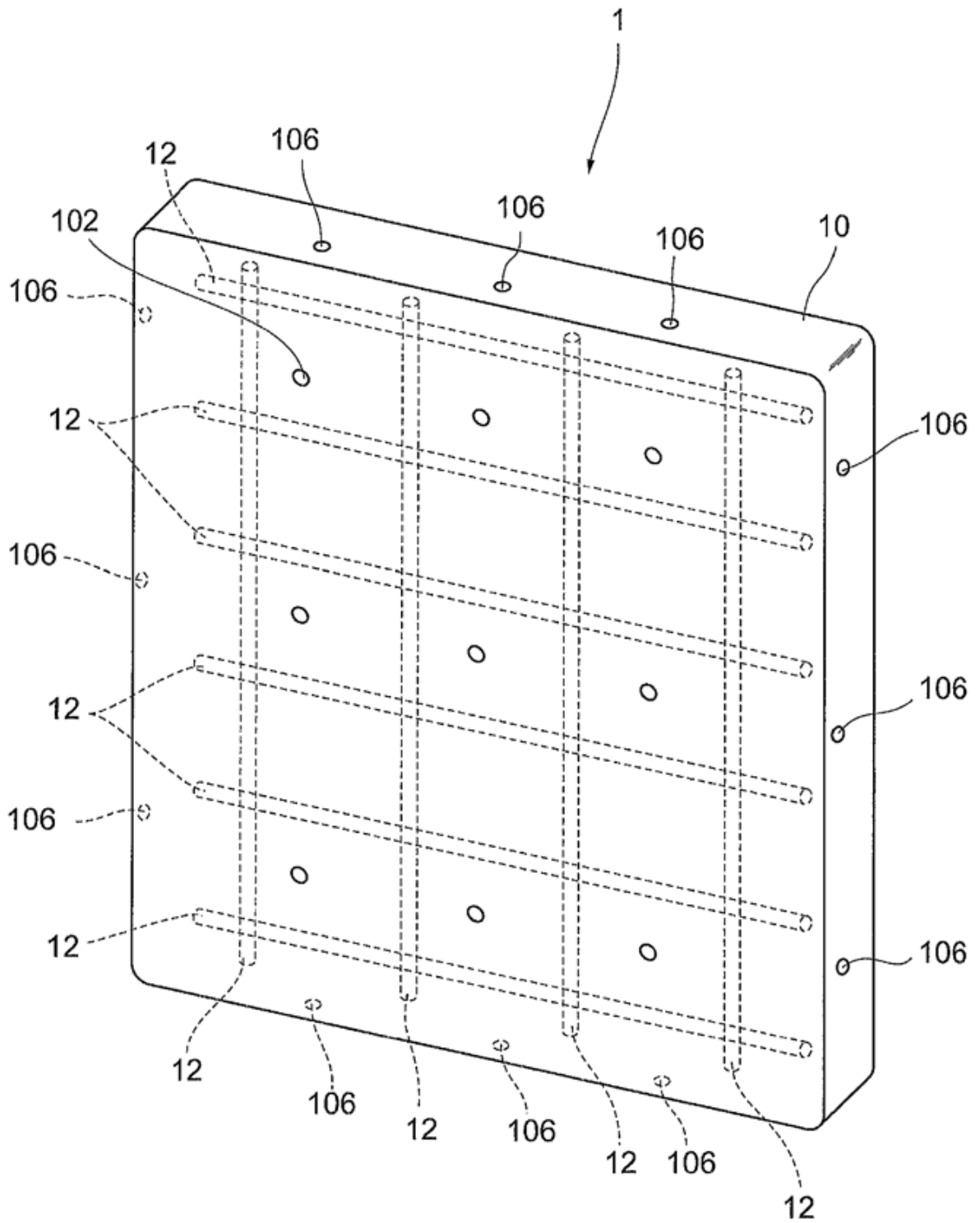
[Figura 1]



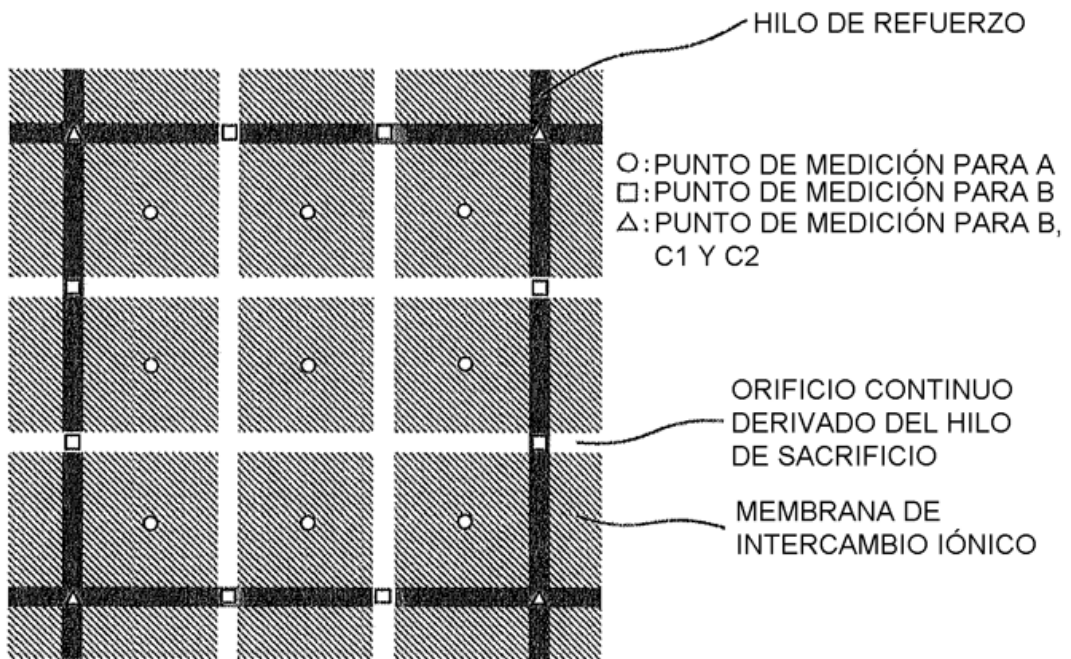
[Figura 2]



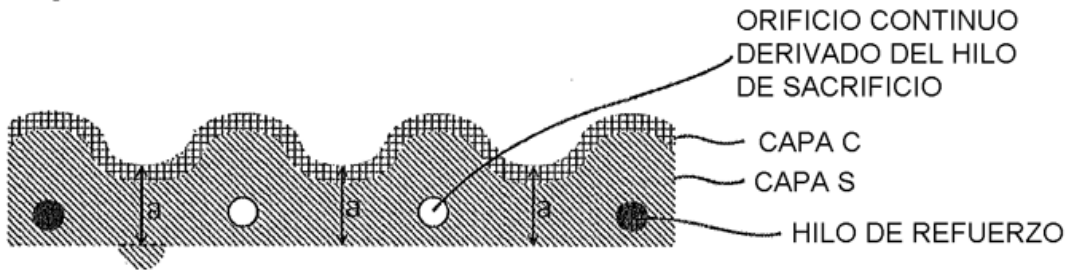
[Figura 3]



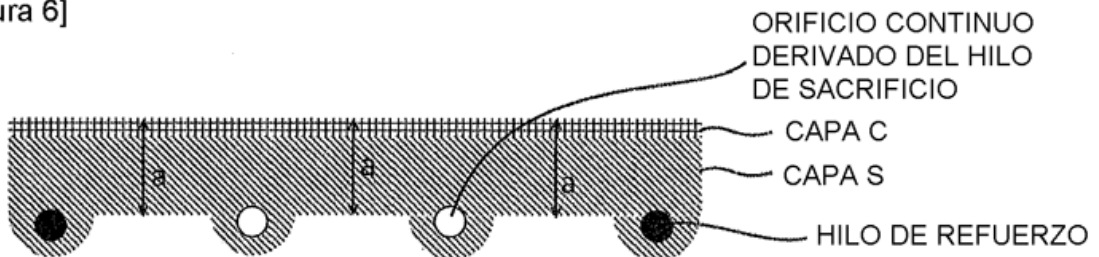
[Figura 4]



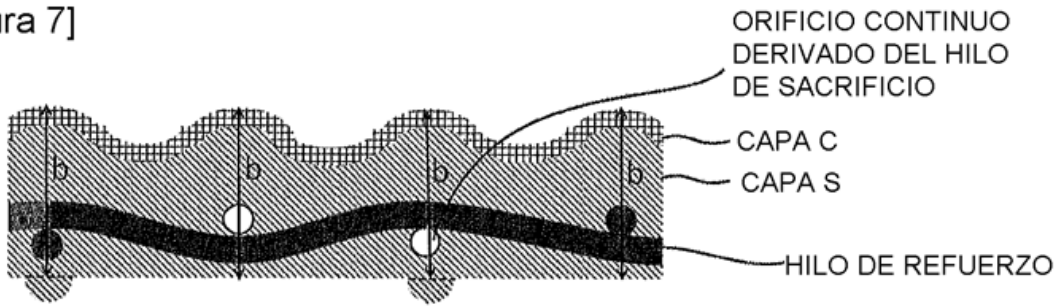
[Figura 5]



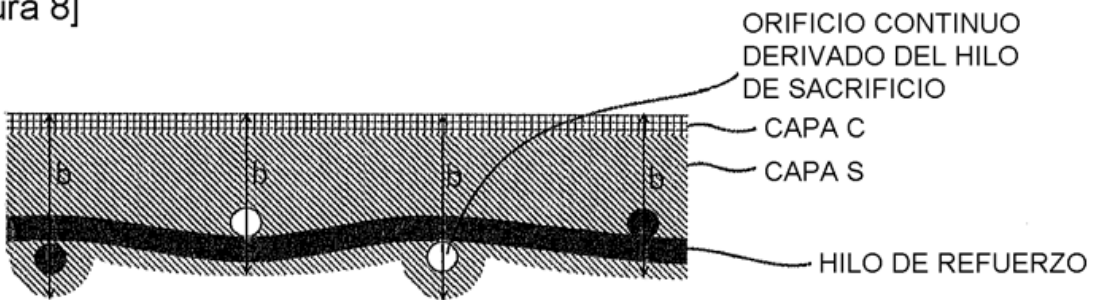
[Figura 6]



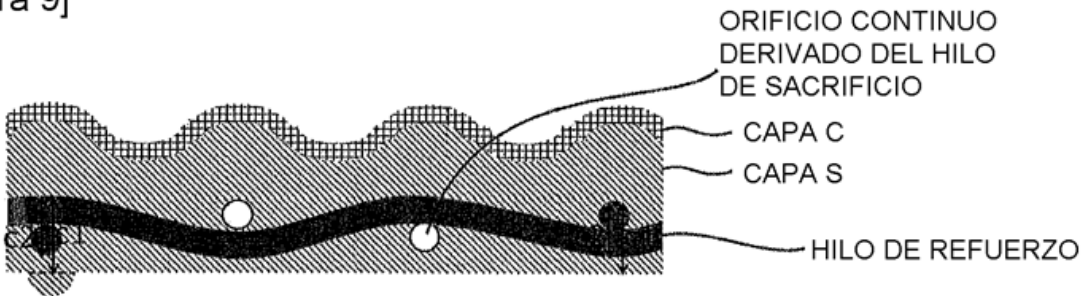
[Figura 7]



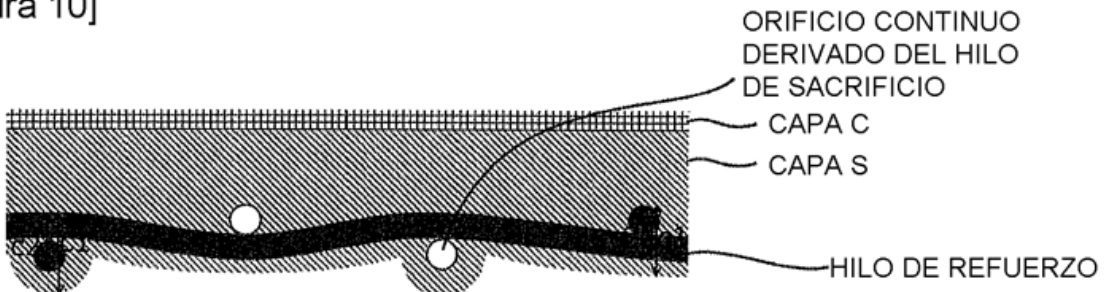
[Figura 8]



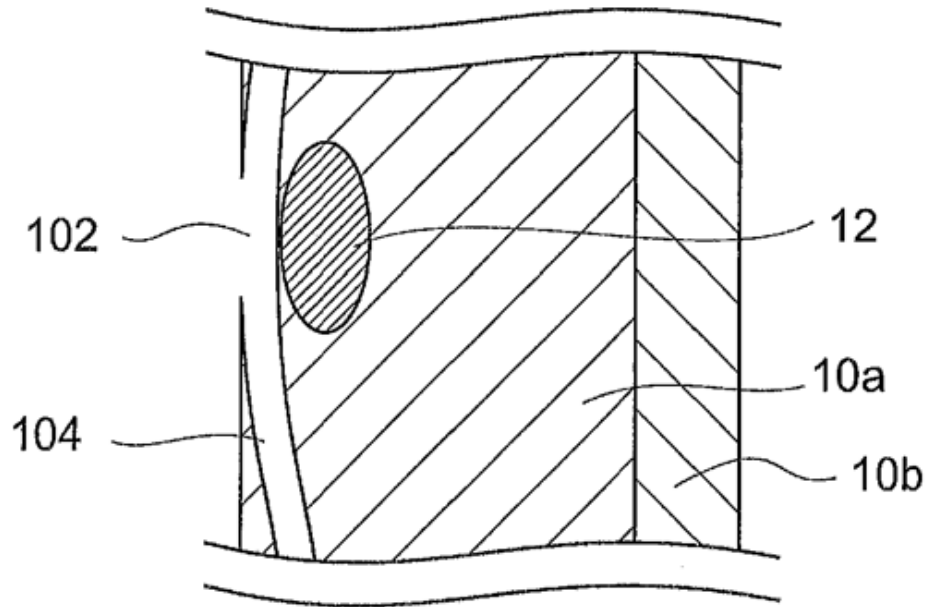
[Figura 9]



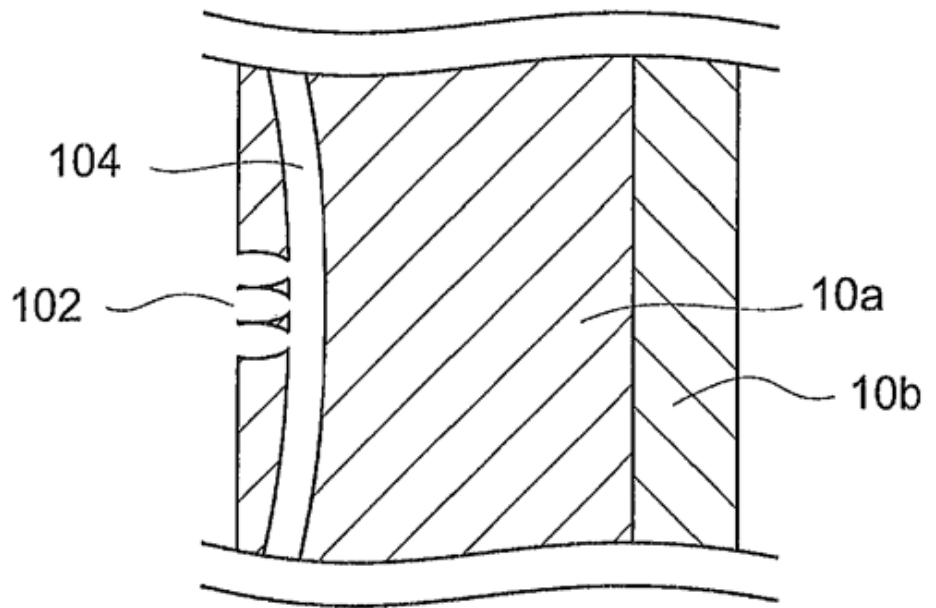
[Figura 10]



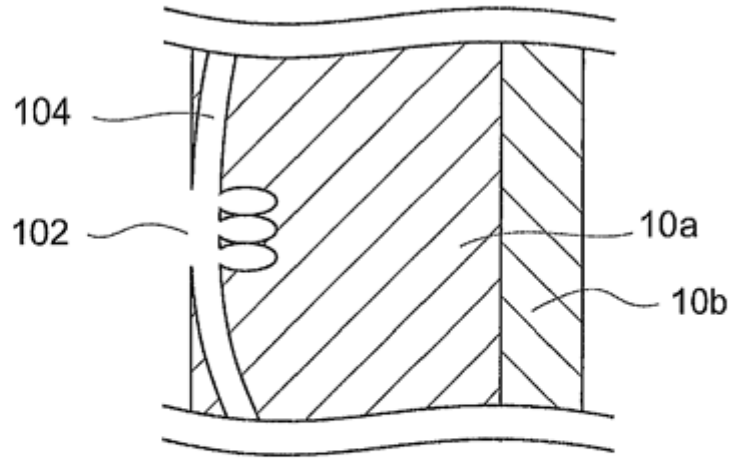
[Figura 11]



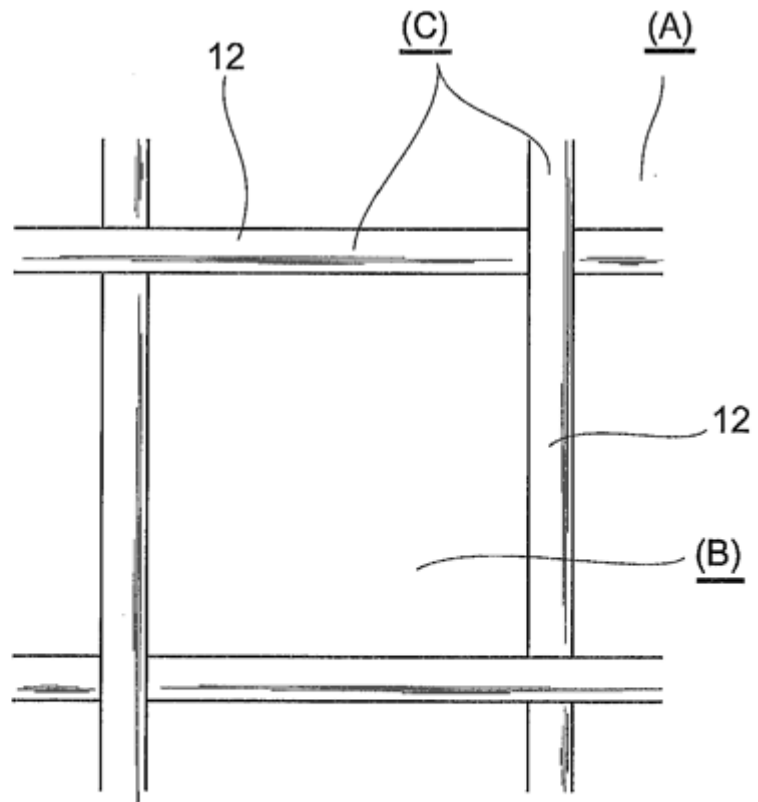
[Figura 12]



[Figura 13]

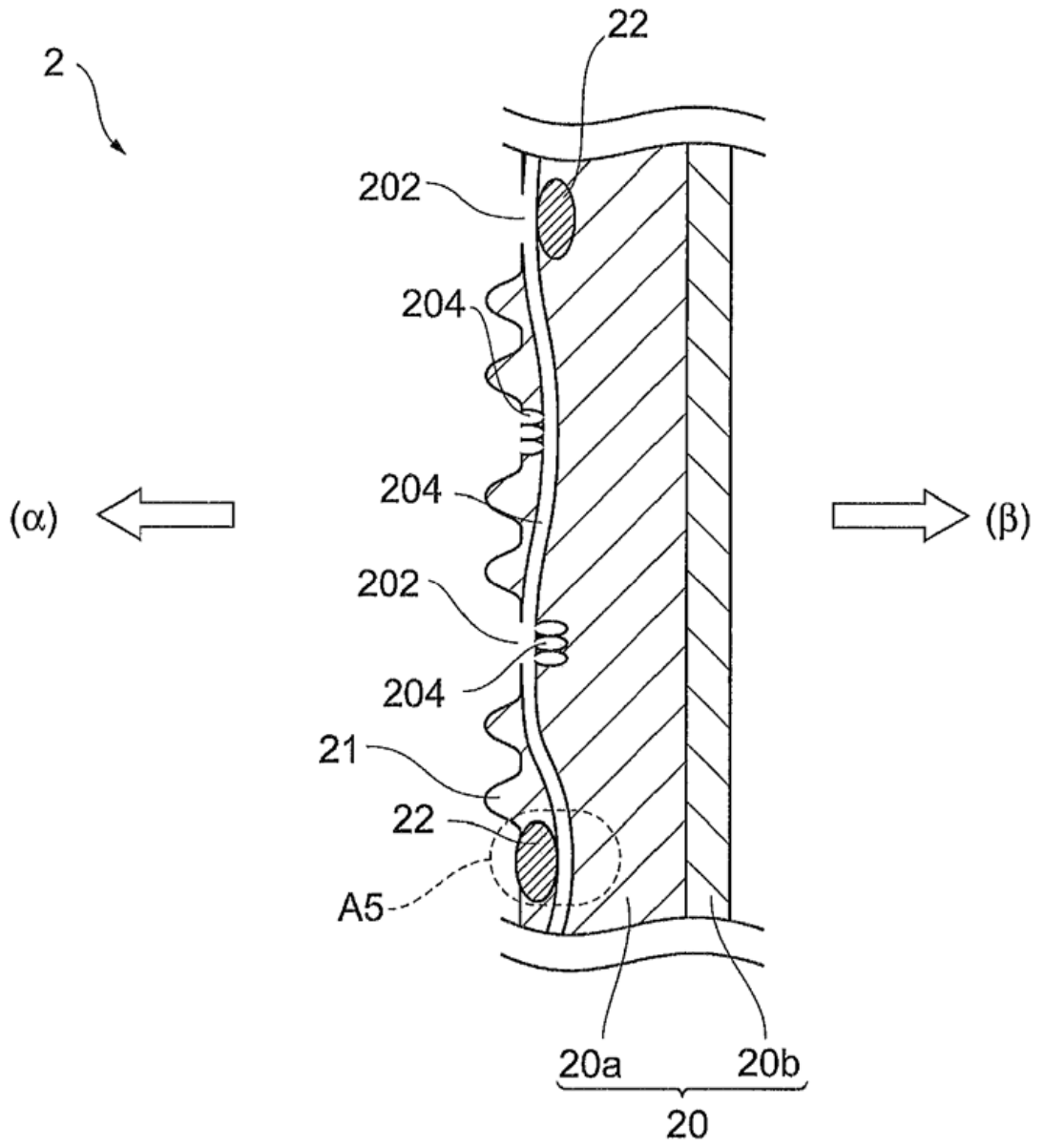


[Figura 14]

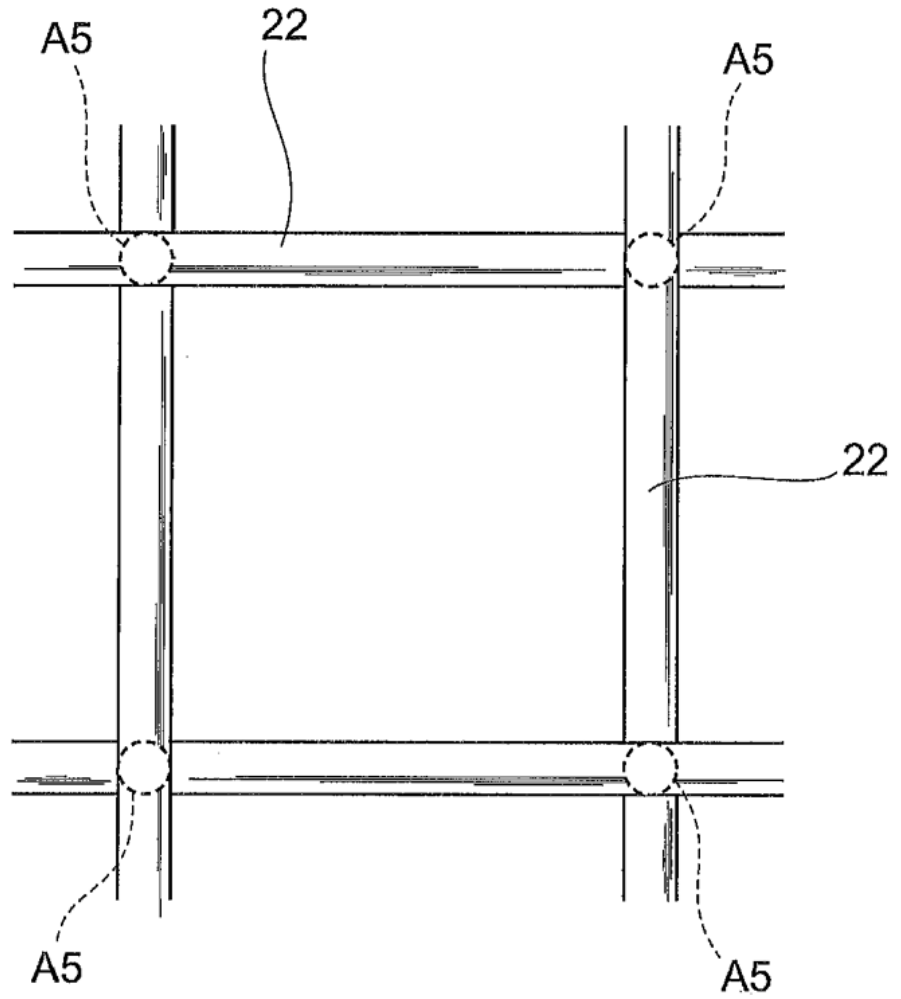


$$(B) = (A) - (C)$$
$$(B)/(A) = ((A) - (C))/(A)$$

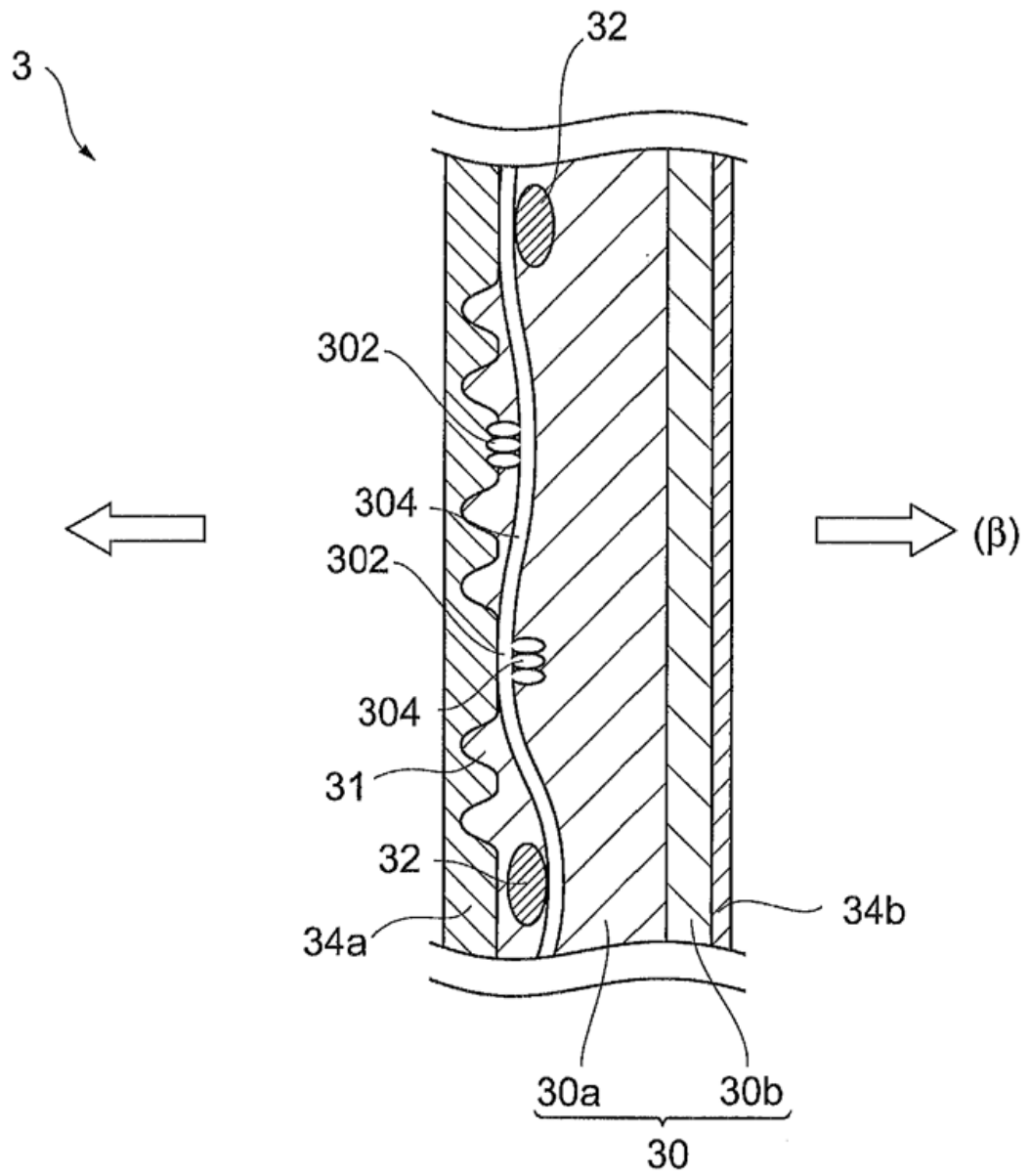
[Figura 15]



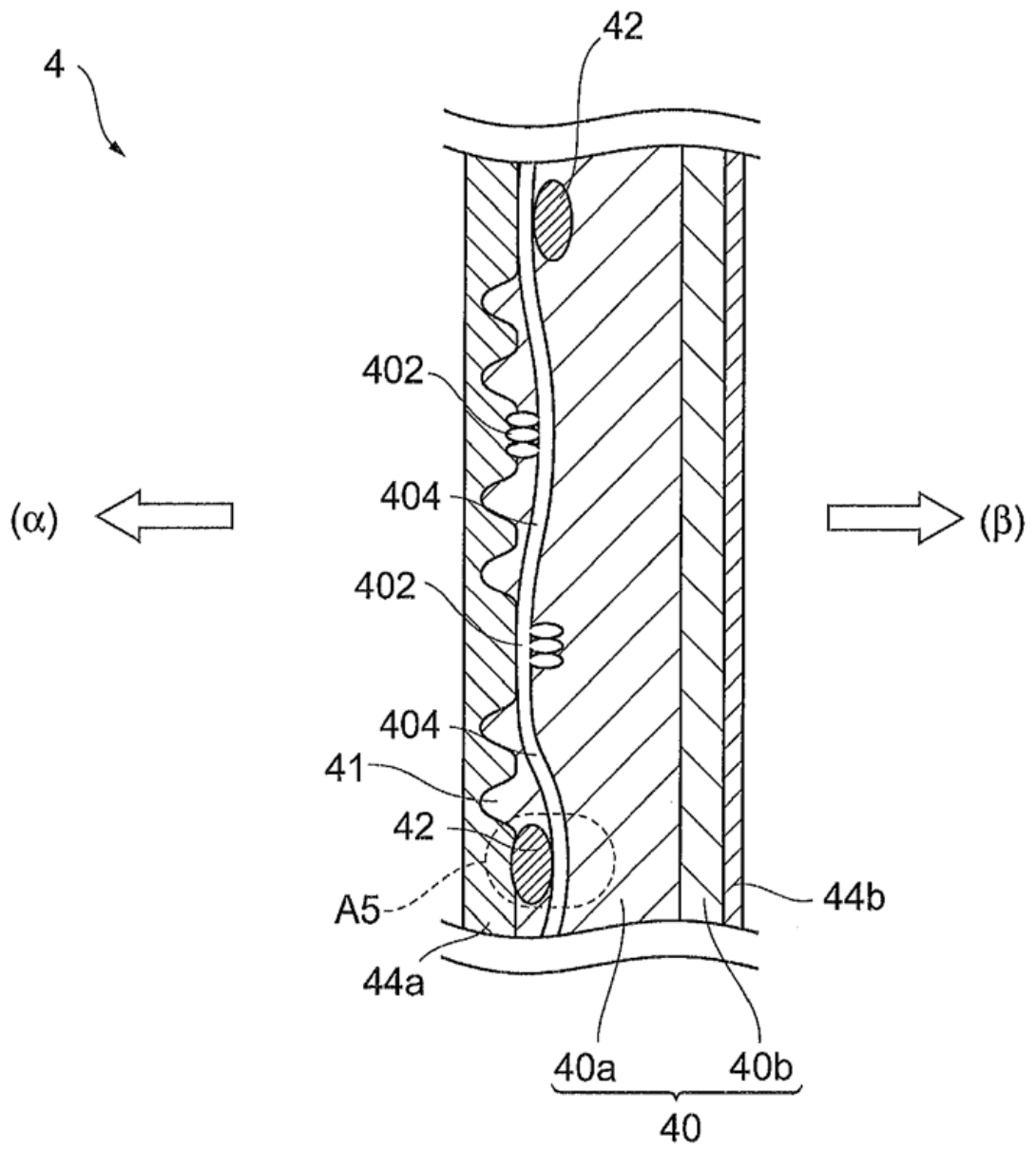
[Figura 16]



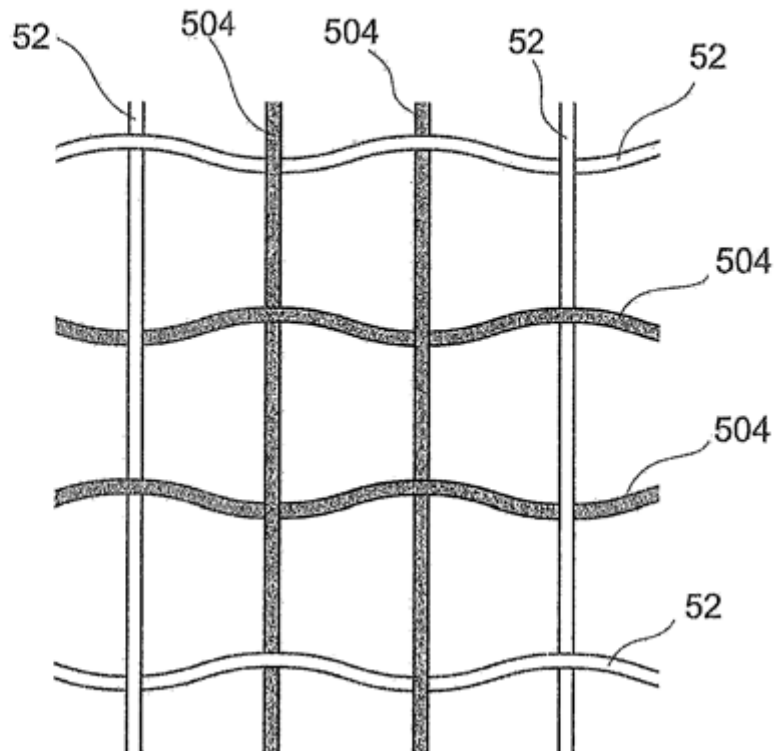
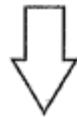
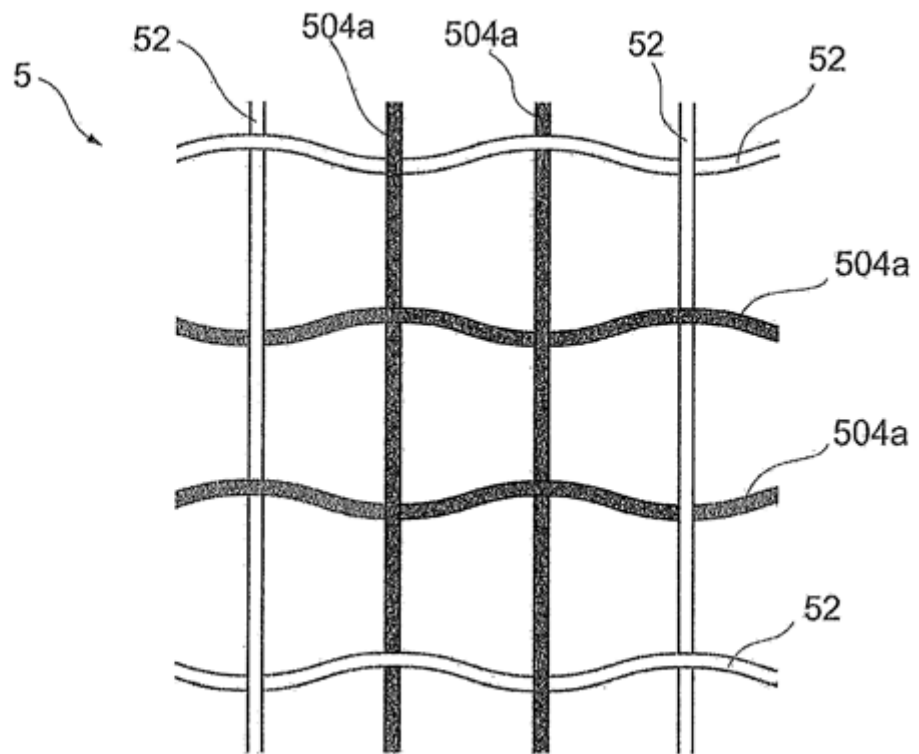
[Figura 17]



[Figura 18]



[Figura 19]



[Figura 20]

