



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA NUMERO	102001900911521
Data Deposito	26/02/2001
Data Pubblicazione	26/08/2002

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	01	D		

Titolo

MEMBRANE IDROFILICHE POROSE.

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

MI 2001A000384

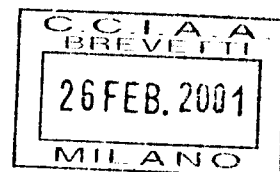
La presente invenzione riguarda membrane porose idrofili-
che e un processo per la loro preparazione, dette membrane
hanno elevata permeabilità all'acqua, sono facilmente bagnabi-
li dall'acqua, e allo stato umido mostrano una permeabilità ai
gas molto più bassa rispetto alla membrana non bagnata con
acqua.

Più in particolare le membrane della presente invenzione
comprendono un supporto poroso inerte, preferibilmente a base
di polimeri fluorurati comprendente uno ionomero fluorurato,
preferibilmente con funzioni $-SO_3H$.

Le membrane dell'invenzione, essendo caratterizzate da
una elevata permeabilità all'acqua, sono particolarmente adat-
te all'impiego in processi di separazione, ad es. nei processi
di microfiltrazione, ultrafiltrazione e iperfiltrazione di
soluzioni acquose, nei processi di pervaporazione (per-
vaporation) ad esempio per disidratare gas umidi.

E' noto che le membrane attualmente utilizzate nei pro-
cessi di separazione sono a base di polimeri idrogenati. Lo
svantaggio di queste membrane é che sono difficili da pulire e
da rigenerare una volta utilizzate. Inoltre é ben noto che le
membrane per ultrafiltrazione quando vengono utilizzate nel

MI 2001A000384



campo medicale, per esempio per la dialisi, devono avere come caratteristica essenziale l'assenza di rilascio di sostanze nocive. Inoltre dette membrane devono essere facilmente sterilizzabili senza degradarsi. Per superare questi svantaggi é noto nell'arte utilizzare membrane a base di polimeri fluorurati, ad es. PVDF (polivinilidene fluoruro) o PTFE (politetrafluoroetilene), ottenute con processi specifici per creare le porosità necessarie. Tuttavia, a causa della elevata idrofobicità di questi materiali, soprattutto nel caso del PTFE, la permeabilità all'acqua é estremamente ridotta. Per aumentare la permeabilità all'acqua é noto eseguire trattamenti superficiali delle membrane per ridurre l'idrofobicità del materiale. Tuttavia anche con questi trattamenti superficiali le membrane presentano una permeabilità all'acqua non elevata.

Inoltre questi trattamenti conferiscono alla membrana una idrofilicità temporanea. Questo significa che quando la membrana si disidrata perde le proprietà idrofile (il cosiddetto fenomeno di "dewetting") e occorre ripetere il complesso trattamento per rendere la membrana di nuovo idrofila.

A questo proposito si veda il brevetto US 6.179.132, in cui viene descritta una membrana porosa per filtrazione che comprende un substrato poroso di perfluoropolimero avente la superficie completamente modificata con un copolimero perfluorocarburico direttamente legato al substrato, il copolimero perfluorocarburico avente gruppi idrofilici direttamente ba-

gnabili a contatto con acqua. In questo brevetto si afferma che la superficie del perfluoropolimero viene resa da idrofobica a idrofilica senza compromettere l'inerzia del substrato e senza diminuire significativamente la porosità del substrato. Il copolimero viene depositato sul perfluoropolimero da una soluzione sostanzialmente acquosa per ottenere una superficie del perfluoropolimero direttamente bagnabile con acqua. Questa superficie direttamente bagnabile modificata secondo il processo descritto in detto brevetto differisce dalle superfici descritte nell'arte nota trattate con polimeri perfluorocarburi, depositati da una soluzione di acqua e un solvente organico o solo di un solvente organico, in quanto queste ultime superfici non sono direttamente bagnabili a contatto con acqua. Inoltre le superfici modificate secondo l'arte nota sopra descritte richiedono un pretrattamento complesso (solvente organico oppure shear) per permettere il bagnamento (wetting) della superficie con acqua. Le membrane porose di questo brevetto non presentano il fenomeno di "dewetting". La superficie del supporto secondo questo brevetto non è rivestita da un coating ma è solamente modificata.

Dette membrane presentano permeabilità all'acqua, tuttavia questa non è sufficientemente elevata per l'applicazione nel campo della filtrazione come richiesto in questo settore (si vedano gli esempi di confronto).

Anche nei processi di pervaporazione le membrane utiliz-

zate per disidratare gas umidi devono mostrare un'alta permeazione all'acqua ed una bassa permeazione ai gas quando vengono a contatto con gas umidi. Per queste applicazioni si utilizzano le membrane a base di Nafion®. Tuttavia lo svantaggio di queste membrane é la bassa permeabilità all'acqua. Pertanto gli impianti industriali richiedono membrane di superficie elevata e quindi devono avere grosse dimensioni. Questo rappresenta uno svantaggio dal punto di vista sia industriale che economico.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione membrane idrofiliche con migliorata permeazione all'acqua e che non presentassero il fenomeno di "dewetting" rispetto alle membrane dell'arte nota.

E' stato sorprendentemente e inaspettatamente trovato dalla Richiedente che é possibile risolvere il problema tecnico sopra indicato mediante le membrane qui di seguito descritte.

Costituisce un oggetto della presente invenzione membrane idrofiliche porose comprendenti un supporto inerte poroso su cui é depositato uno ionomero, dette membrane caratterizzate dal fatto di avere una permeabilità all'acqua maggiore di $1/(h.m^2.Atm)$, preferibilmente maggiore di $10/(h.m^2.Atm)$, più preferibilmente maggiore di $100/(h.m^2.Atm)$, ancor più preferibilmente maggiore di $500/(h.m^2.Atm)$; lo ionomero essendo sotto forma amorfa ed avendo il gruppo idrofilico in forma

acida.

La permeabilità all'acqua é determinata secondo il seguente test: si colloca la membrana su un piattina metallica avente diametro di 36 mm, con fori da 0,5 mm di diametro e permeabilità maggiore di $500.000 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, posta alla base di un cilindro verticale; si versano nel cilindro metallico 130 ml di acqua deionizzata e distillata; si chiude il cilindro e si regola la pressione all'interno alimentando azoto, effettuando 4 esperimenti di permeazione alle pressioni rispettivamente di 0,5, 1, 1,5 e 2 Atm, mantenendo costante la pressione durante ogni esperimento e operando in modo che al termine rimanga un battente d'acqua sopra la membrana; si determina la portata e quindi il flusso per ciascun valore di pressione; si determina il volume di acqua raccolto nell'unità di tempo per unità di superficie di membrana e per unità di pressione riportando i flussi ottenuti e le corrispondenti pressioni in un diagramma e calcolando la pendenza della retta, che rappresenta la permeabilità, passante per l'origine che dà il minimo scarto quadratico medio rispetto ai punti sperimentali. Le membrane utilizzate sono a base di PTFE bistirato Goretex® bistirato con porosità (dimensione media dei pori) 0,2 micron, spessore 40 micron commercializzato da Gore® Germania trattato secondo il procedimento USP 6.789.132 oppure secondo il procedimento della presente invenzione o degli esempi di confronto, la membrana avendo uno spessore di circa

40 micron.

E' stato trovato dalla Richiedente che sui supporti porosi inerti dell'invenzione lo ionomero é distribuito sotto forma di coating sulle superfici esterne e sulle pareti interne che definiscono gli interstizi nella membrana. Fotografie al S.E.M mostrano che la struttura porosa del supporto anche dopo il trattamento secondo la presente invenzione rimane sostanzialmente inalterata quando la quantità di ionomero che costituisce il coating é inferiore a circa il 20% in peso (si vedano le Fig. 1A, 1B e 3A). Nel caso di una membrana che utilizza come supporto un PTFE bistirato, lo ionomero si dispone in maniera uniforme ed omogenea su tutte le singole fibrille ed i nodi che costituiscono la struttura del supporto.

In funzione del tipo di filtrazione, può essere utile controllare la porosità della membrana, per esempio per controllarne il cut-off. Quindi le membrane porose dell'invenzione possono avere i pori parzialmente occlusi o totalmente occlusi ai gas quando la membrana non é bagnata, purché si abbia un valore di permeabilità all'acqua superiore al limite sopra indicato. L'entità dell'occlusione ai gas dipende dalla quantità di ionomero depositato sul supporto. L'occlusione ai gas viene determinata secondo ASTM 0726-58 e viene espressa come numero di Gurley. Quando il numero di Gurley é maggiore di 10.000 la membrana quando non é bagnata é totalmente occlusa ai gas.

Per avere membrane porose con i pori completamente occlusi ai gas la membrana deve contenere una quantità di ionomero superiore a circa il 30% in peso rispetto al peso della membrana (supporto + ionomero).

Le membrane porose con i pori parzialmente occlusi ai gas contengono una quantità di ionomero minore di circa il 20% in peso. La quantità minima di ionomero che si può utilizzare per le membrane parzialmente occluse ai gas può essere anche molto bassa, dell'ordine anche di circa 0,5% in peso.

Membrane ad altissima permeabilità contengono una quantità di ionomero depositato da 0,5 a 10% in peso (supporto + ionomero).

La Richiedente ha trovato che tra il 20% e 30% in peso di ionomero é possibile trovare membrane sia parzialmente che totalmente occluse ai gas. Secondo una teoria non vincolante questa zona si potrebbe definire di transizione.

E' stato trovato che le membrane porose non completamente occluse ai gas, quando non sono bagnate si presentano opache. Si é trovato sorprendentemente che dette membrane a contatto con l'acqua diventano molto più trasparenti di quelle descritte nell'arte nota e mostrano una permeabilità ai gas molto più bassa rispetto a quando sono opache.

Come supporto poroso si può utilizzare qualsiasi materiale inerte poroso in grado di fornire alla membrana le adatte proprietà meccaniche. Più preferibilmente si utilizza un sup-

porto poroso a base di (per)fluoropolimeri per la loro elevata inerzia chimica, ancora più preferibilmente si utilizzano membrane porose di PTFE, preferibilmente bistirato.

Gli ionomeri sono polimeri (per)fluorurati, preferibilmente hanno funzionalità SO_3H e/o $-\text{COOH}$, preferibilmente SO_3H , e un peso equivalente tale da risultare amorfi. Gli ionomeri preferiti comprendono:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri fluorurati contenenti almeno un'insaturazione etilenica;
- (B) unità monomeriche fluorurate contenenti gruppi funzionali trasformabili in gruppi idrofilici, preferibilmente $-\text{SO}_2\text{F}$ e/o COOR , COF , in cui R é una radicale alchilico $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ o un radicale arilico $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, in quantità tale da dare il peso equivalente sopra indicato, i gruppi funzionali essendo convertiti in gruppi idrofilici, preferibilmente in gruppi $-\text{SO}_3\text{H}$ e/o COOH nella membrana finale se i gruppi funzionali erano $-\text{SO}_2\text{F}$ e/o COOR , COF .

Preferibilmente i monomeri fluorurati di tipo (A) sono scelti tra:

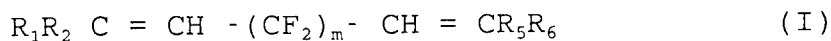
- vinilidene fluoruro (VDF);
- perfluoroolefine $\text{C}_2\text{-C}_8$, preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE);
- cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine $\text{C}_2\text{-C}_8$, quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;

- (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $\text{CF}_2=\text{CFOR}_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile $\text{C}_1\text{-C}_6$, ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile;
- perfluoro-ossialchilvinileteri $\text{CF}_2=\text{CFOX}$, dove X è un perfluoro-ossialchile $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile.

Preferibilmente i monomeri fluorurati di tipo (B) sono scelti tra uno o più dei seguenti:

- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
in cui $X = \text{Cl}, \text{F} \text{ o } \text{CF}_3$; $n = 1-10$;
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{Ar}-\text{SO}_2\text{F}$ in cui Ar è un anello arilico;
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{COF}$
- $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{O}-[\text{CF}_2-\text{CXF}-\text{O}]_n-\text{CF}_2-\text{CFX}-\text{COF}$
in cui $X = \text{Cl}, \text{F} \text{ o } \text{CF}_3$; $n = 1-10$.

Opzionalmente gli ionomeri fluorurati dell'invenzione possono contenere dallo 0,01 a 5% in moli di unità monomeriche derivanti da una bis-olefina di formula:



dove:

$m = 2-10$, preferibilmente 4-8;

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_5, \text{R}_6$, uguali o diversi tra loro, sono H oppure gruppi alchilici $\text{C}_1\text{-C}_5$.

L'introduzione come comonomero della bis-olefina di for-

mula (I), avente un numero di insaturazioni superiore all'unità, è vantaggioso in quanto detto comonomero ha la funzione di pre-reticolare lo ionomero in fase di polimerizzazione. L'introduzione della bis-olefina ha il vantaggio di aumentare la lunghezza delle catene primarie che formano il reticolo finale.

Gli ionomeri (per)fluorurati possono essere opzionalmente reticolati. Questo serve per controllare la porosità della membrana ai liquidi e l'occlusione ai gas. Infatti la reticolazione consente di aumentare la quantità di ionomero che riveste le pareti del supporto.

La reticolazione può avvenire sia per via ionica che per via radicalica. Si può utilizzare anche una reticolazione mista. Preferibilmente la reticolazione avviene per via perossidica, per cui gli ionomeri devono contenere siti di attacco radicalico in catena e/o in posizione terminale alle macromolecole, ad esempio atomi di iodio e/o bromo. La reticolazione radicalica può avvenire anche sugli atomi di carbonio della bis-olefina quando lo ionomero contiene questa unità.

La reticolazione di tipo ionico avviene secondo metodi noti nell'arte degli ionomeri. Ad esempio per la reticolazione di ionomeri solfonici si aggiunge un agente di reticolazione che permette la reazione tra due gruppi $-SO_2F$. Si veda il brevetto WO 99/38897.

Preferibilmente gli ionomeri fluorurati dell'invenzione

comprendono:

- unità monomeriche derivanti da TFE;
- unità monomeriche derivanti da $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$;
- unità monomeriche derivanti dalla bis-olefina di formula (I);
- atomi di iodio in posizione terminale.

Per quanto riguarda l'introduzione in catena di tali atomi di iodio e/o bromo, essa può essere realizzata tramite aggiunta, nella miscela di reazione, di comonomeri "cure-site" bromurati e/o iodurati, quali bromo e/o iodio olefine aventi da 2 a 10 atomi di carbonio (come descritto ad esempio in US 4.035.565 ed US 4.694.045), oppure iodio e/o bromo fluoroalchilvinileteri (come descritto nei brevetti US 4.745.165, US 4.564.662 ed EP 199.138), in quantità tali per cui il contenuto di comonomeri "cure-site" nel prodotto finale sia generalmente compreso tra 0,05 e 2 moli per 100 moli delle altre unità monomeriche di base.

In alternativa od anche in associazione ai comonomeri "cure-site", è possibile introdurre atomi di iodio e/o bromo terminali tramite aggiunta alla miscela di reazione di trasferitori di catena iodurati e/o bromurati, quali ad esempio i composti di formula $\text{R}_f(\text{I})_x(\text{Br})_y$, dove R_f è un (per)fluoroalchile od un (per)fluorocloroalchile avente da 1 a 8 atomi di carbonio, mentre x e y sono interi compresi tra 0 e 2, con $1 \leq x+y \leq 2$ (vedi ad esempio i brevetti US 4.243.770 ed

US 4.943.622). E' altresì possibile impiegare come trasferitori di catena ioduri e/o bromuri di metalli alcalini od alcalino-terrosi, secondo quanto descritto nel brevetto US 5.173.553.

Preferibilmente la reticolazione di tipo radicalico utilizza ionomeri contenenti unità della bis-olefina di formula (I) e iodio in posizione terminale.

Lo ionomero solfonico dell'invenzione quando viene reticolato per via radicalica, si opera a una temperatura di reticolazione compresa tra 100°C e 300°C, in funzione del tipo di perossido utilizzato, tramite aggiunta di un opportuno perossido che sia in grado di generare radicali per riscaldamento. In generale, la quantità di perossido è compresa tra 0,1% e 10% in peso rispetto al polimero. Tra essi si possono citare: dialchilperossidi, quali ad esempio di-terbutil-perossido e 2,5-dimetil-2,5-di(terbutilperossi)esano; dicumil perossido; dibenzoil perossido; diterbutil perbenzoato; di-1,3-dimetil-3-(terbutilperossi)butilcarbonato. Altri sistemi perossidici sono descritti, ad esempio, nelle domande di brevetto EP 136.596 ed EP 410.351.

Inoltre possono essere aggiunti prima della reticolazione:

(a) un co-agente di reticolazione, in quantità compresa tra 0,5 e 10%, preferibilmente tra 1 e 7% in peso rispetto al polimero; tra di essi si possono citare: triallil-cianu-

SV

- rato; triallil-isocianurato (TAIC); tris(diallilammina)-s-triazina; triallilfosfito; N,N-diallil-acrilammide; N,N,N',N'-tetraallil-malonammide; trivinil-isocianurato; 2,4,6-trivinil-metiltrisilossano; N,N'-bisallilbicyclo-oct-7-ene-disuccinimide (BOSA); bis olefina di formula (I), triazine;
- (b) un composto metallico, in quantità comprese tra 1 e 15%, preferibilmente tra 2 e 10%, in peso rispetto al polimero, scelto tra ossidi od idrossidi di metalli divalenti, quali ad esempio Mg, Zn, Ca o Pb, eventualmente associato ad un sale di un acido debole, quali ad esempio stearati, benzoati, carbonati, ossalati o fosfiti di Ba, Na, K, Pb, Ca;
- (c) altri additivi convenzionali, quali ispessenti, pigmenti, antiossidanti, stabilizzanti e simili;
- (d) filler rinforzanti inorganici o polimerici, preferibilmente PTFE opzionalmente fibrillabile. Preferibilmente i filler hanno dimensione da 10 a 100 nm, preferibilmente 10-60 nm.

Costituisce una caratteristica essenziale dell'invenzione il fatto che si utilizza uno ionomero amorfo per consentire un coating uniforme di tutte le microstrutture che formano i pori del supporto.

Per ionomeri amorfi si intendono quelli che mostrano una sostanziale assenza di cristallinità. Ad esempio che all'ana-

lisi di diffrazione ai raggi X del campione non devono comparire i/il picchi/o di cristallinità, in particolare non deve comparire il picco a 18° in 2θ (si vedano gli esempi). E' tuttavia ammessa secondo la presente invenzione la presenza di una cristallinità residua minore di 5%, preferibilmente minore di 1%, e comunque tale che la permeabilità all'acqua non sia inferiore al limite sopra indicato. In questo caso la cristallinità si calcola come indicato negli esempi.

La porosità della membrana, oltre che con la reticolazione come sopra indicato, può essere anche regolata aggiungendo nella composizione uno o più (per)fluoropolimeri. Si possono citare (per)fluoropolimeri amorfi o cristallini, gli amorfi essendo diversi dallo ionomero della membrana dell'invenzione, come ad esempio un (per)fluoroelastomero, quali copolimeri TFE/(per)fluorovinileteri, TFE/VDF/HFP e/o (per)fluorovinileteri; fra i cristallini si possono citare PVDF, PFA, MFA, FEP opzionalmente modificato con vinileteri, PTFE. Preferibilmente i (per)fluoropolimeri sono di tipo ionomerico cristallino.

Le membrane porose, preferibilmente con i pori non completamente occlusi ai gas sono particolarmente adatte ad essere utilizzate nei processi di separazione, ad esempio nei processi di microfiltrazione e ultrafiltrazione di soluzioni acquose, nei processi di pervaporazione (pervaporation) ad esempio per disidratare gas umidi.

Data l'elevata permeabilità all'acqua delle membrane dell'invenzione, rispetto alle membrane dell'arte nota sono richieste superfici di membrana minori e quindi impianti più economici. Questo rappresenta un notevole vantaggio dal punto di vista industriale ottenibile con le membrane dell'invenzione.

Le membrane porose con i pori completamente occlusi ai gas sono particolarmente adatte per i processi di iperfiltrazione e/o di osmosi inversa.

Nel caso in cui le membrane dell'invenzione vengono utilizzate per filtrazioni a caldo, a temperature superiori a quella ambiente e fino a 150°C in presenza di un flusso di soluzione acquosa, gli ionomeri fluorurati dell'invenzione vengono preferibilmente utilizzati in forma reticolata e viene effettuato lo step d) del processo come sotto indicato. Quando le membrane dell'invenzione vengono utilizzate a temperatura ambiente o inferiori, lo step d) del processo sotto indicato può non essere effettuato.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo di preparazione di una membrana porosa idrofila, comprendente un supporto poroso costituito da un polimero (per)fluorurato, e ionomeri (per)fluorurati amorfi, contenenti gruppi idrofilici, preferibilmente a funzionalità $-SO_3H$ oppure $-COOH$, detto processo comprendente le seguenti fasi:

a) impregnazione del supporto poroso costituito dal polimero



(per)fluorurato, con uno ionomero (per)fluorurato avente funzioni idrolizzabili, preferibilmente $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{COOR}$, COF , in cui R é una radicale alchilico $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ o un radicale arilico $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, utilizzando una soluzione in solvente organico fluorurato del composto ionomerico a concentrazione compresa tra 1 e 20% in peso, preferibilmente tra 4 e 20% in peso fino a ottenere una membrana con i pori sostanzialmente riempiti dalla soluzione ionomerica, l'impregnazione viene effettuata a temperature comprese tra temperatura ambiente e 120°C , preferibilmente tra 15°C e 40°C ; la membrana così impregnata viene sottoposta a trattamento termico a temperature da 50 a 200°C , preferibilmente tra 120 e 160°C fino ad eliminazione sostanziale del solvente ed ottenimento di una membrana sostanzialmente trasparente; opzionalmente lo step a) viene ripetuto fino a che la membrana risulta sostanzialmente trasparente;

- b) trattamento della membrana ottenuta in a) con alcali forti inorganici, preferibilmente acquosi, vale a dire basi che si dissociano completamente in acqua, per ottenere la conversione dei gruppi funzionali in gruppi idrofilici, preferibilmente da $-\text{SO}_2\text{F}$ in $-\text{SO}_3^-$, e dei gruppi $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$ in gruppi $-\text{COO}^-$;
- c) trattamento della membrana ottenuta in b) con acidi forti inorganici, vale a dire acidi che sono completamente dis-

sociati in soluzione acquosa, ottenendo lo ionomero (per)fluorurato in forma idrofilica acida;

- d) opzionalmente trattamento con acqua a temperature comprese tra 50°C e 100°C, eventualmente ripetuto, fino ad eliminazione dello ionomero in eccesso e pH neutro delle acque di lavaggio.

Nel passaggio a) il solvente organico fluorurato utilizzato deve essere tale da consentire la dissoluzione completa dello ionomero fluorurato alle concentrazioni indicate. Le soluzioni preferite son quelle che hanno una viscosità che permette la migliore impregnazione.

Esempi di tali solventi sono il metilperfluorobutiletere, perfluoroesano, perfluoroeptano.

Inoltre il solvente utilizzato nel passaggio a) deve avere un punto di ebollizione a pressione ambiente inferiore a 180°C, preferibilmente inferiore a 120°C.

Al termine dello step a) la membrana si può presentare opaca o trasparente. Questo dipende dalla viscosità della soluzione, dalla temperatura di impregnazione e dalla temperatura del trattamento termico. Lo step a) viene ripetuto uno o più volte fino a che si ottiene una membrana trasparente.

Nel passaggio b) gli alcali forti utilizzati sono preferibilmente gli idrossidi dei metalli del Gruppo Ia. In genere si utilizzano temperature tali da ottenere una conversione del gruppo funzionale dello ionomero sufficientemente rapida. Le

temperature utilizzate nel passaggio b) dipendono dalla concentrazione della base e dalla natura del gruppo funzionale dello ionomero. Ad esempio nel caso di ionomeri (per)fluorurati a funzionalità $\text{-SO}_2\text{F}$ si opera a una temperatura compresa tra 20 ed 80°C , preferibilmente tra 50 e 80°C , in modo che i tempi di trattamento sono generalmente compresi tra 2 e 4 ore.

Alla fine dello step b) lo ionomero non deve più presentare gruppi funzionali non idrolizzati. Nel caso in cui i gruppi funzionali dello ionomero siano SO_2F , si deve accertare che nella membrana non siano più presenti i gruppi $\text{-SO}_2\text{F}$. Questa verifica può ad esempio essere effettuata mediante spettroscopia IR (segnale del gruppo $\text{-SO}_2\text{F}$ a 1470 cm^{-1}).

Se il trattamento con alcali forti viene realizzato sullo di ionomero avente funzionalità -COOR , l'idrolisi dell'estere può essere seguita con le modalità note al tecnico del ramo, fino a scomparsa dei gruppi -COOR .

Preferibilmente alla fine del passaggio b) vengono effettuati lavaggi con acqua fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio.

Nello step c) il trattamento con acidi forti porta alla sostituzione completa dei gruppi salini con i corrispondenti gruppi acidi e può essere seguito titolando ad intervalli la membrana con una soluzione titolata di soda opportunamente diluita. La temperatura alla quale viene effettuato il passaggio c) non é critica, ma si preferisce operare a temperatura

ambiente.

Gli acidi forti comunemente impiegati sono H_2SO_4 , HCl , HNO_3 .

Alla fine del passaggio c) viene effettuato preferibilmente lo step d) fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio. In pratica la membrana per ulteriori lavaggi con acqua rimane di peso costante e non rilascia più ionomero. In genere questo trattamento si effettua per un tempo compreso tra circa 5 minuti e 4 ore.

Le membrane ottenibili con il processo dell'invenzione, come detto sopra, presentano un coating sostanzialmente omogeneo su tutta la superficie interna ed esterna del supporto poroso. La quantità di ionomero che rimane sotto forma di coating è inferiore a circa il 20%, generalmente dell'ordine dal 5 al 10% rispetto al peso totale ionomero + supporto. Queste membrane porose presentano la massima permeabilità all'acqua. Al termine dello step d) le membrane dell'invenzione si presentano trasparenti finché sono bagnate con acqua. Lasciando la membrana all'aria, questa si disidrata rapidamente (qualche minuto) e diventa opaca. In questa forma la membrana è notevolmente permeabile ai gas. Le membrane opache tuttavia inaspettatamente, a contatto con acqua diventano nuovamente trasparenti in brevissimo tempo. Pertanto le membrane dell'invenzione non presentano il fenomeno del "dewetting" come descritto sopra.

Opzionalmente nella fase a), se lo ionomero si vuole reticolare, alla soluzione di impregnazione in a) vengono aggiunti agenti di reticolazione (a) (si veda sopra). Ad esempio per la reticolazione perossidica si aggiungono perossidi e co-agenti di reticolazione e lo ionomero contiene siti di attacco (si veda sopra) e si effettua la reticolazione dopo l'impregnazione a), operando a temperature da 100 a 300°C. Ad esempio la reticolazione può avvenire nel forno in cui si effettua il trattamento termico come indicato nello step a); oppure inserendo la membrana tra due fogli di PTFE di spessore di circa 100 micron ognuno, ed effettuando la reticolazione della membrana in pressa a temperature tra 100°C e 300°C; oppure in autoclave chiusa alle stesse temperature. Al termine della reticolazione se la membrana non é trasparente si ripete lo step a) compresa la reticolazione. Nel caso in cui nello step a) si utilizzi la reticolazione, il trattamento termico indicato alla fine dello step a), che viene effettuato in questo caso dopo la fase di reticolazione, é opzionale. Con la reticolazione la quantità di ionomero in eccesso che viene poi allontanata nello step d) viene diminuita.

Le membrane ottenibili effettuando la reticolazione hanno una permeabilità all'acqua inferiore a quelle porose non reticolate, e questo dipende dalla entità della reticolazione. Come limite estremo si ottengono membrane completamente occluse ai gas. Tuttavia inaspettatamente queste membrane occluse

ai gas presentano ancora una buona permeabilità all'acqua, superiore ai valori sopra indicati. Tramite il processo di reticolazione si può regolare la porosità della membrana e quindi la permeabilità all'acqua. Nel caso in cui il controllo della porosità venga effettuato non tramite la reticolazione ma per mezzo dell'aggiunta di un (per)fluoropolimero amorfo o cristallino, essendo diverso se amorfo dallo ionomero utilizzato nella membrana, come sopra indicato, al termine dello step d) si aggiunge il (per)fluoropolimero sciolto in un solvente in cui sia solubile. Si utilizzano metodi noti nell'arte. Ad esempio se il (per)fluoropolimero è uno ionomero cristallino, si può impiegare come soluzione di impregnazione una soluzione idroalcolica in cui preferibilmente si elimina l'alcool prima dell'impregnazione. Si veda il brevetto USP 6.179.132. Le membrane porose con i pori parzialmente occlusi e con funzioni idrofiliche, preferibilmente sotto forma di sali, ad esempio SO_3Li , possono essere usate per preparare elettrodi e separatori per applicazioni elettrochimiche, ad esempio nelle batterie al litio.

I seguenti esempi illustrano a titolo non limitativo l'invenzione.

ESEMPI

Determinazione della permeabilità all'acqua della membrana

La membrana viene montata alla base di un cilindro verticale, sorretta da una piattina metallica porosa con fori da

0,5 mm di diametro, la piattina avente diametro 36 mm e permeabilità maggiore di $500.000 \text{ l}/(\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Atm})$. La permeabilità della piattina metallica é quindi tale che la resistenza opposta al passaggio dell'acqua é trascurabile rispetto a quella della membrana. La membrana viene posizionata nel dispositivo di misura in modo che risulti perfettamente piana e che non venga sollecitata dalle pressioni applicate. Nel cilindro metallico, al di sopra della membrana, vengono versati 130 ml di acqua deionizzata e distillata. Si chiude il cilindro e si regola la pressione all'interno alimentando azoto. La pressione viene letta su un manometro e viene mantenuta costante al valore prescelto utilizzando un riduttore. L'acqua che permea attraverso la membrana viene raccolta in un recipiente collocato sotto il cilindro. Si opera in modo che alla fine dell'esperimento rimangano 30 ml di acqua sopra la membrana, per evitare che si disidrati. Si determina la portata dalla pesata di acqua raccolta e dal tempo impiegato. Dividendo la portata per la superficie del setto poroso si determina il flusso. Si effettuano misure a 0,5, 1, 1,5 e 2 Atm, corrispondenti a 50 KPa, 101 KPa, 150 Kpa e 202 KPa rispettivamente. Le determinazioni vengono effettuate quando la membrana opera in condizioni stazionarie, vale a dire quando il flusso dell'acqua e la pressione esercitata sul liquido assumono valori costanti nel tempo. Si determina poi la permeabilità all'acqua, che é il volume raccolto nell'unità di tempo, per unità di superfi-

cie di membrana e per unità di pressione. Questo parametro viene determinato calcolando la pendenza della retta ottenuta riportando in un diagramma cartesiano il flusso in funzione della pressione. Si calcola la pendenza della retta passante per l'origine che dà il minimo scarto quadratico medio rispetto ai valori sperimentali dei flussi misurati alle pressioni di 0,5, 1, 1,5 e 2 atm.

Determinazione della permeazione all'aria (Numero di Gurley)

Il test di Gurley di permeazione all'aria misura il tempo in secondi necessario per ottenere il passaggio di 100 ml di aria sotto una pressione corrispondente a quella esercitata da una colonna di 12 cm d'acqua attraverso una membrana avente superficie di $6,45 \text{ cm}^2$ (1 sq. inch). La misura viene effettuata in un porosimetro tipo Gurley (ASTM 0726-58). Il campione viene fissato sopra il cilindro dello strumento e assicurato tra i piatti di tenuta. Il cilindro viene poi lasciato scendere delicatamente. Il cronometro automatico, collegato ad una fotocellula, viene utilizzato per registrare il tempo (secondi) necessario alla fuoriuscita dal cilindro del volume d'aria sopra indicato attraverso la membrana. Questo tempo è indicato come numero di Gurley.

Determinazione della quantità di ionomero nella membrana dell'invenzione

La quantità di ionomero attualmente presente nel campione in esame si calcola per pesata, conoscendo il peso iniziale

della membrana.

Reiezione salina

L'apparecchiatura é la medesima utilizzata per il test di permeazione all'acqua e la preparazione del test é la medesima. Al di sopra della membrana vengono posti 130 ml di una soluzione salina a concentrazione nota. Il cilindro viene poi chiuso e la pressione al suo interno regolata mediante azoto.

La pressione viene tenuta costante al valore prescelto, che deve essere superiore al valore della pressione osmotica della soluzione salina, utilizzando un riduttore e misurando la pressione con un manometro. La soluzione che permea attraverso la membrana viene raccolta in un recipiente posto al di sotto del cilindro. Dopo aver scartato una prima aliquota di 8 ml di soluzione permeata, si raccoglie una seconda aliquota dello stesso volume che serve per la determinazione. La concentrazione salina della soluzione che é passata attraverso la membrana, viene determinata per via conduttimetrica mediante una retta di taratura. La reiezione salina viene calcolata mediante la seguente formula:

$$\text{Reiezione \%} = 100X(1-M_p/M_i)$$

dove M_p è la molarità della soluzione permeata e M_i la molarità della soluzione iniziale caricata nel recipiente.

Determinazione della cristallinità degli ionomeri

Il composto viene preparato per l'analisi stampando un provino dallo spessore di 0,3 mm, utilizzando apposita masche-

rina, tra due lastre di acciaio ricoperte di PTFE a 250°C ed applicando un carico di 16.000 Kg per un minuto. Il provino viene raffreddato velocemente e trattato una seconda volta nelle condizioni sopra descritte riducendo ulteriormente lo spessore. Alla fine il provino viene lasciato raffreddare lentamente nella pressa. Sul provino si eseguono analisi di diffrazione ai raggi X per verificare se lo ionomero presenta il picco di cristallinità, identificato con il picco a 18° in 2θ. Se il picco di cristallinità é assente lo ionomero é amorfo. Secondo la presente invenzione é pure considerato amorfo uno ionomero che presenta un grado di cristallinità minore del 5%, detto grado di cristallinità percentuale essendo calcolato dal rapporto percentuale tra l'area del picco a 18° diviso per le aree dei picchi a 18° e 16,5°:

$$\frac{A_{18^\circ}}{A_{18^\circ} + A_{16,5^\circ}} \times 100$$

dove:

A_{18° é l'area del picco a 18° in 2θ

$A_{16,5^\circ}$ é l'area del picco a 16,5°, che identifica la fase amorfa.

Per il calcolo di ciascuna area si sono usate due curve Lorentziane perchè i due picchi sono parzialmente sovrapposti.

Analisi S.E.M. + E.D.S.

I campioni vengono rivestiti con carbone per renderli conduttivi e vengono esaminati con S.E.M. (Scanning Electron

Microscope) interfacciato con sistema E.D.S. (Energy Dispersive System), che permette di ottenere sia l'immagine e lo spettro qualitativo degli elementi inorganici presenti sulla superficie del campione stesso.

Lo strumento S.E.M. utilizzato é del tipo Cambridge Instruments Stereoscan® 120, lo strumento E.D.S. é del tipo Link® Analytical eXL.

ESEMPIO 1

Preparazione di uno ionomero avente peso equivalente 461 g/mol

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 800 ml di acqua demineralizzata;
- 78 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 240 g di una soluzione acquosa al 5% in peso di un fluoropoliossialchilene avente un terminale acido salificato con ammonio avente la seguente formula:
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ in cui $n/m = 10$, con peso molecolare medio 527;
- 7 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ disciolto nel solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
- 2 ml di una soluzione a 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ disciolta in solvente perfluoropolietereo Galden® D02.

La miscela, tenuta sotto agitazione a 700 rpm, viene portata alla temperatura di 50°C. Sono poi alimentati nell'auto-clave 100 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 80 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 3 atm assolute introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 8 min. La pressione è mantenuta a 3 atm (303 kPa) assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 12 g del monomero solfonico di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ e 2 ml di una soluzione a 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ nel solvente Galden® D02 per ogni aliquota di 6 g di TFE alimentata. La quantità totale di TFE alimentato nel reattore è di 90 g. La reazione viene fermata dopo 312 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 23% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 16 h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR è la seguente come percento in moli: 64,4% di TFE e 35,6% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 461 g/moli. Il contenuto in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF), è di 0,36%.

Lo ionomero è amorfo in quanto all'analisi ai raggi X non presenta il picco di cristallinità come sopra definito.

ESEMPIO 2

Preparazione di una membrana porosa non reticolata con un contenuto di ionomero dell'es. 1 in quantità di 8% in peso

In 34 g di metilperfluorobutiletere (HFE® 7100) si sciolgono 1,71 g di ionomero avente peso equivalente 461 g/moli. La soluzione di ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, diametro medio dei pori (porosità) 0,2 µm e peso 91 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e poi messa in stufa a 140°C per 10 min. L'operazione di impregnazione, passaggio in stufa incluso, viene ripetuta per tre volte, ottenendo una membrana trasparente.

La membrana viene attivata, ossia i gruppi solfonili SO_2F del polimero vengono trasformati in gruppi solfonici acidi SO_3H , trattando la membrana per 4 h a 70°C in una soluzione acquosa di KOH al 10% in peso, lavando la membrana in acqua demineralizzata, trattando la membrana per 16 h a temperatura ambiente in una soluzione acquosa di HCl al 20% in peso ed infine lavando con acqua demineralizzata.

La membrana viene poi tenuta in acqua demineralizzata per 1h a 100°C, l'acqua viene allontanata e la membrana essiccata

in stufa a 110°C.

La membrana, di colore bianco allo stato secco, diventa trasparente a contatto con l'acqua. Essa pesa 99 mg; quindi contiene 8 mg di ionomero, che corrisponde a 8% del peso della membrana.

- Numero di Gurley: 140 s.
- Permeabilità all'acqua: 2042 l/(h.m².atm).

ESEMPIO 3

Preparazione di uno ionomero avente peso equivalente 588 g/mol

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 850 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 240 g di una soluzione acquosa al 5% in peso di un fluoropoliossialchilene a terminale acido salificato con ammonio avente la seguente formula:
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ dove $n/m = 10$, con peso molecolare medio di 527;
- 13 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
- 2 ml di una soluzione all'1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02.

La miscela tenuta sotto agitazione a 700 rpm viene portata alla temperatura di 60°C. Sono poi alimentati nell'autoclave 50 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 8 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 6 atm (606 KPa) assolute introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 2 min. La pressione è mantenuta a 6 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 19 g del monomero solfonico di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ e 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ nel solvente Galden® D02 per ogni aliquota di 9 g di TFE alimentata. La quantità totale di TFE alimentato al reattore è di 180 g. La reazione viene fermata dopo 221 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto in solido del 25% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 16 h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR è la seguente come percento in moli: 75,5% di TFE e 24,5% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 588 g/mol. Il contenuto in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF), è di 0,55%.

Lo ionomero è amorfo in quanto all'analisi ai raggi X non mostra il picco di cristallinità.

ESEMPIO 4

Preparazione di una membrana porosa reticolata con un contenuto di ionomero dell'es. 3 pari a 16% in peso

In 26 g di metilperfluorobutilettere (HFE® 7100) si sciolgono 1,32 g di ionomero avente peso equivalente 588 g/moli. A 7,13 g della soluzione così preparata si aggiungono 0,38 g di una soluzione di reticolanti ottenuta mescolando 6,8 g di Luperox 101 (2,5-bis(tert-butilperossi)-2,5-dimetilesano), 14,9 g di bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ e 63,9 g di HFE® 7100. La soluzione di ionomero e reticolanti così ottenuta viene divisa in due aliquote che sono utilizzate per impregnare rispettivamente ciascun lato della membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, diametro medio dei pori (porosità) 0,2 µ e peso 86 mg, in precedenza montata su un telaio di diametro interno 60 mm. Si lascia evaporare il solvente all'aria e la membrana viene trasferita all'interno di un recipiente metallico chiuso, in modo da impedire l'allontanamento dei reticolanti, che viene posto tra due piatti di una pressa alla temperatura di 170°C per 15 min per ottenere la reticolazione dello ionomero. Dopo il processo di reticolazione la membrana viene smontata dal telaio. Essa risulta trasparente e pesa 404 mg.

La trasformazione dei gruppi solfonili SO_2F del polimero in gruppi solfonici acidi SO_3H viene effettuata come nell'esempio 2 tranne che il tempo di acidificazione viene ridotto a

4 ore e la membrana alla fine viene tenuta in acqua demineralizzata per 1h a 85°C ed essiccata in stufa.

La membrana, di colore bianco allo stato secco, diventa trasparente a contatto con l'acqua. Essa pesa 102 mg, quindi contiene 16 mg di ionomero corrispondenti a 16% del peso totale (ionomero + supporto poroso di PTFE).

- Numero di Gurley: 479 s.
- Permeabilità all'acqua: 241 l/(h.m².atm).

Il campione é stato analizzato mediante S.E.M. ottenendo la fotografia riportata in Fig. 1A.

Per confronto, é stato analizzato con la medesima tecnica S.E.M. il campione di PTFE bistirato utilizzato per ottenere la membrana (Fig. 1B).

Si osserva che lo ionomero ha ricoperto con continuità la struttura a nodi e fibrille del PTFE. Nella struttura della membrana é possibile distinguere ancora la struttura a nodi e fibrille del PTFE.

L'analisi E.D.S. rispettivamente del campione e del PTFE bistirato é stata riportata in Fig. 2A e 2B rispettivamente.

In entrambi si osserva il picco del fluoro a circa 0,7 KeV, e nello spettro E.D.S. della membrana il picco a circa 2,4 KeV corrispondente al picco dello zolfo.

Occorre notare che il picco dello zolfo rileva, come detto, solo la porzione superficiale della quantità totale di ionomero presente nella membrana, che in questo caso cor-

risponde a una quantità totale di ionomero del 16%.

ESEMPIO 5

Preparazione di una membrana porosa reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 3 pari a 33% in peso

In 28,5 g di metilperfluorobutilettere (HFE®7100) si sciolgono 2,85 g di ionomero avente peso equivalente 588 g/mol. A 11,5 g della soluzione così preparata si aggiungono 0,51 g di una soluzione di agenti reticolanti, ottenuta mescolando 6,8 g di Luperox 101 (2,5-bis(tert-butilperossi)-2,5-dimetile-sano), 14,9 g di bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ e 63,9 g di HFE® 7100.

La soluzione di ionomero e reticolanti così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm e peso 68 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie. Essa viene poi smontata dal telaio, posta tra due fogli di PTFE dello spessore di 250µm e messa in una pressa a 170°C per 15 min per ottenere la reticolazione dello ionomero.

- Numero di Gurley: 326 s.
- Permeabilità all'acqua: 10 l/(h.m².atm).

ESEMPIO 6

Preparazione ionomero avente peso equivalente 524 g/moli

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 850 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 240 g di una soluzione acquosa al 5% in peso di un fluoropoliossialchilene a terminale acido salificato con ione ammonio avente formula:
 $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COONH}_4$ dove $n/m = 10$, con peso molecolare medio 527;
- 6,5 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
- 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02.

La miscela, tenuta sotto agitazione a 700 rpm, viene portata alla temperatura di 60°C. Nell'autoclave vengono in seguito alimentati 50 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 16 g/l di ammonio persolfato (APS). La pressione viene portata a 5 atm (505 KPa) assolute introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 14 min. La pressione è mantenuta a 5 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 17 g del monomero solfonico di formula

$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ e 2 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ nel solvente Galden® D02 per ogni aliquota di 8 g di TFE alimentata. La quantità totale di TFE alimentata al reattore è di 160 g. La reazione viene fermata dopo 296 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto in solido del 25% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 16h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR, come percentuale molare é la seguente: 70,9% di TFE e 29,1% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 524 g/moli. Il contenuto in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF), é di 0,30%.

Lo ionomero é amorfo in quanto all'analisi ai raggi X non si rileva il picco di cristallinità.

ESEMPIO 7

Preparazione di una membrana non reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 6 in quantità pari a 29% in peso

In 433 g di metilperfluorobutilettere (HFE 7100) si sciolgono 29,9 g di ionomero avente peso equivalente 524 g/moli. La soluzione di ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 μm , porosità (diametro medio dei pori) 0,2 μm e peso 86 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene

impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e viene introdotta in stufa a 140°C per 5 min. Sulla membrana viene successivamente depositato 1 ml di soluzione impregnante per ciascun lato, distribuito omogeneamente su tutta la superficie di membrana. Si attende la parziale evaporazione del solvente all'aria e la si completa in stufa a 140°C per 5 min. La membrana risulta trasparente.

La membrana viene attivata, ossia i gruppi solfonili SO_2F del polimero vengono trasformati in gruppi solfonici acidi SO_3H , trattando la membrana per 4h a 70°C in una soluzione acquosa di KOH al 10% in peso, successivamente lavando in acqua demineralizzata, poi trattando per 4h a temperatura ambiente in una soluzione acquosa di HCl al 20% in peso ed infine lavando in acqua demineralizzata.

La membrana viene essiccata in stufa a 100°C . La membrana é trasparente anche allo stato secco. Il peso del campione é di 121 mg, quindi contiene 35 mg di ionomero corrispondenti al 29% del peso totale.

- Numero di Gurley: > 10000 s.
 - Permeabilità all'acqua: 14 l/(h.m².atm).
-
-

ESEMPIO 8

Preparazione di una membrana non reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 6 in quantità pari a 65% in peso

La soluzione impregnante di ionomero avente peso equivalente 524 g/moli in HFE 7100 preparata nell'es. 7 viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE identica a quella dell'es. 7, montata su un telaio circolare delle stesse dimensioni. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e poi messa in stufa a 140°C per 5 min. Sulla membrana viene successivamente depositato 1 ml di soluzione impregnante per ciascun lato, distribuito in maniera uniforme su tutta la superficie della membrana. Si evapora parzialmente il solvente all'aria e poi si trasferisce in stufa a 140°C per 5 min.

Questo trattamento con 1 ml di soluzione impregnante e successiva evaporazione del solvente viene ripetuto una seconda volta. Il campione ottenuto é trasparente.

La membrana viene attivata trattando con le soluzioni e lavaggi con acqua come descritto nel precedente esempio.

La membrana viene essiccata in stufa a 100°C. La membrana é trasparente anche allo stato secco. Il campione pesa 240 mg, quindi contiene 154 mg di ionomero corrispondenti al 65% del peso della membrana.

- Numero di Gurley: >10000 s.
- Permeabilità all'acqua: 2 l/h/m²/atm.

ESEMPIO 9

Preparazione di una membrana non reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 6 in quantità pari a 75% in peso

La soluzione impregnante di ionomero avente peso equivalente 524 g/moli in HFE 7100 preparata nell'es. 7 viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE identica a quella dell'es. 7, montata su un telaio circolare delle stesse dimensioni. La membrana viene impregnata con la soluzione su ciascun lato depositandovi sopra un battente di soluzione. Successivamente viene posta verticalmente per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie e poi messa in stufa a 140°C per 5 min. Sulla membrana viene successivamente depositato 1 ml di soluzione impregnante per ciascun lato, distribuito in maniera uniforme su tutta la superficie della membrana. Si evapora parzialmente il solvente all'aria e poi si trasferisce in stufa a 140°C per 5 min.

Questo trattamento con 1 ml di soluzione impregnante e successiva evaporazione del solvente viene ripetuto altre due volte. Il campione ottenuto é trasparente.

La membrana viene attivata trattando con le soluzioni e lavaggi con acqua come descritto nell' esempio 7.

La membrana viene essiccata in stufa a 100°C. La membrana é trasparente anche allo stato secco. Il campione pesa 345 mg,

quindi contiene 259 mg di ionomero corrispondenti al 75% del peso della membrana.

- Numero di Gurley: > 10000 s.
- Permeabilità all'acqua: 4 l/(h.m².atm).

ESEMPIO 10

Preparazione di ionomero avente peso equivalente 499 g/moli

In un autoclave da 2 litri vengono caricati i seguenti reagenti:

- 700 ml di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 29 g di una microemulsione di fluoropoliossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:
 - 11,6 g di un fluoropoliossialchilene a terminale acido salificato con potassio avente la seguente formula: $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$ dove $n/m = 10$, e avente peso molecolare medio 527;
 - 5,8 g di un olio perfluoropolietereo Galden® D02 di formula $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ dove $n/m = 20$ avente peso molecolare medio 450;
 - 11,6 g di acqua;
 - 5,7 ml di una soluzione al 33% in volume di un trasferitore iodurato di formula $\text{I}-(\text{CF}_2)_6-\text{I}$ in un solvente perfluoropolietereo Galden® D02;
 - 1,5 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ in un solvente perfluoro-

polietereo Galden® D02.

La miscela viene tenuta sotto agitazione a 700 rpm e viene portata alla temperatura di 50°C. Nell'autoclave sono poi alimentati 400 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 20 g/l di potassio persolfato (KPS) e la pressione viene portata a 3 atm assolute (303 KPa) introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 3 min. La pressione è mantenuta a 3 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 12 g del monomero solfonico di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ e 1,5 ml di una soluzione 1,5% in volume della bis-olefina di formula $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CF}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$ disciolti nel solvente Galden® D02 per ciascuna aliquota di 12 g di TFE che viene alimentata. La quantità totale di TFE alimentata al reattore è di 88 g. La reazione viene fermata dopo 277 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 25% in peso. Il lattice viene coagulato per congelamento, il polimero viene separato dalle acque madri ed essiccato a 100°C per 8h a pressione ambiente. La composizione del copolimero determinata via NMR è la seguente come per cento in moli: 68,7% TFE e 31,3% di monomero solfonico, corrispondente ad un peso equivalente di 499 g/mole. Il contenuto percentuale in peso di iodio nello ionomero, misurato via fluorescenza a raggi X (XRF) è 0,25%.

Lo ionomero è amorfo in quanto all'analisi ai raggi X il picco di cristallinità è assente.

ESEMPIO 11

Preparazione di una membrana porosa non reticolata contenente una quantità di ionomero dell'es. 10 pari a 60% in peso

In 600 g di metilperfluorobutilettere (HFE 7100) si sciolgono 30 g dello ionomero ottenuto nell'esempio 10. La soluzione di ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 μm , porosità come sopra definita pari a 0,2 μm e peso 90 mg, montata su un telaio in PTFE avente diametro interno di 60 mm. La membrana viene immersa verticalmente nella soluzione, poi estratta e tenuta verticale fino alla completa evaporazione del solvente.

Poi viene nuovamente immersa nella soluzione in posizione verticale, estratta e tenuta verticale per qualche secondo per eliminare l'eccesso di soluzione impregnante dalla superficie, ed essiccata in stufa a 170°C per 10 min.

Questa seconda fase di impregnazione viene ripetuta per altre due volte, ottenendo una membrana trasparente.

La membrana viene attivata come descritto nell'es. 2. La membrana viene essiccata in stufa a 120°C. La membrana è trasparente anche allo stato secco.

Il campione pesa 225 mg, quindi contiene 135 mg di ionomero (corrispondenti al 60% sul peso della membrana, vale a dire PTFE + ionomero).

La membrana viene testata per la reiezione salina utilizzando una soluzione di NaCl 0,02M ed una pressione di 2 bar.

La molarità trovata del permeato é 0,013 M, vale a dire il 65% della molarità della soluzione che é stata caricata (valore di reiezione = 35%).

- Numero di Gurley: > 10000 s.
- Permeabilità all'acqua: 1,5 l/(h.m².atm).

ESEMPIO DI CONFRONTO C

Preparazione ionomero avente peso equivalente 735 g/moli

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 1 l di acqua demineralizzata;
- 74 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 29 g di una microemulsione di fluoropoliossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:
- 11,6 g di un fluoropoliossialchilene, a terminale acido salificato con potassio, avente formula: $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$ dove $n/m = 10$, con peso molecolare medio 527;
- 5,8 g di un olio perfluoropolietereo Galden® D02 di formula $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ dove $n/m = 20$ avente peso molecolare medio 450;
- 11,6 g di acqua.

La miscela viene tenuta sotto agitazione a 500 rpm e portata alla temperatura di 50°C. Nell'autoclave sono poi alimentati 100 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 20 g/l di potassio persolfato (KPS). La pressione viene poi portata a

6 atm assolute (606 KPa) introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 23 min. La pressione è mantenuta a 6 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 12 g del monomero solfonico di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ per ciascuna aliquota di 11 g di TFE che viene alimentata. La quantità totale di TFE che viene alimentato al reattore è di 225 g. La reazione viene fermata dopo 317 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 37% in peso. Il lattice viene coagulato in una soluzione di acido nitrico 1M, il coagulo ottenuto lavato fino a neutralità delle acque di lavaggio.

Il polimero così ottenuto viene attivato trasformando i gruppi solfonili SO_2F del polimero in gruppi solfonici acidi SO_3H . La trasformazione viene effettuata trattando il polimero per 16h a 80°C in KOH al 10%, lavando fino a neutralità, trattando a temperatura ambiente con HCl al 20% per 24h e infine lavando nuovamente fino a neutralità delle acque di lavaggio.

Per determinare il peso equivalente dello ionomero alcuni grammi del composto vengono titolati con una soluzione titolata diluita di NaOH. Il peso equivalente è di 735 g/mol.

Lo spettro dello ionomero ottenuto all'analisi ai raggi X mostra il picco di cristallinità a 18° in 2θ . Il grado di cristallinità calcolato è 10,2%.

ESEMPIO DI CONFRONTO D

Membrana porosa non reticolata contenente una quantità di ionomero cristallino pari a 4,7% in peso preparata utilizzando nell'impregnazione uno ionomero cristallino in forma acida applicandolo da una soluzione acquosa, secondo l'insegnamento del brevetto USP 6.179.132.

Alcuni grammi del polimero ottenuto nell'esempio di confronto C, avente peso equivalente 735 g/moli, vengono disciolti ad una concentrazione di 3,5% in peso in una miscela composta da metanolo, acqua e un fluoropolietere (H-Galden® grado B) nelle proporzioni 85/11,6/3,4 in peso, secondo l'insegnamento della domanda di brevetto EP 1.004.615. La soluzione di ionomero così preparata viene diluita a 3 volte il suo volume con acqua e tenuta sotto vuoto a 90°C, ripristinando periodicamente il volume evaporato con acqua, di modo da sostituire con acqua i componenti non acquosi della miscela solvente utilizzata all'inizio, principalmente il metanolo che è il componente maggiore. La quantità di metanolo residua viene determinata mediante gascromatografia. Dopo 6 ore il metanolo risulta allontanato quantitativamente. A questo punto si sospende l'aggiunta di acqua e si concentra la soluzione di ionomero fino ad avere una concentrazione del 2,4% (misurata per via gravimetrica). La soluzione acquosa di ionomero così ottenuta appare limpida. Essa viene utilizzata per trattare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, diametro medio dei pori

0,2 μm e dal peso di 85 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. Su un lato della membrana viene deposta una goccia di isopropanolo, la quale viene distribuita omogeneamente sulla superficie della membrana utilizzando il bulbo di una pipetta usa e getta in polietilene. La membrana diventa traslucida, indicando una penetrazione dell'isopropanolo nei pori della membrana. Lo stesso trattamento viene replicato sull'altro lato della membrana. Prima che la membrana torni opaca, sul lato della membrana che è stato trattato per primo con isopropanolo viene depositata una goccia della soluzione acquosa di ionomero. Essa viene distribuita sulla superficie con la stessa tecnica sopra descritta. Si continua a sfregare la superficie della membrana col bulbo della pipetta onde evitare la formazione di gocce sulla superficie della membrana.

Lo sfregamento viene protratto finchè si osserva che la soluzione di ionomero non tende più a ritrarsi in gocce. Si procede quindi a replicare lo stesso trattamento con la soluzione di ionomero sull'altro lato della membrana. Entrambi i lati della membrana vengono sfregati per altri 6 minuti, vale a dire fino a quando si forma un film sottile e omogeneo su tutta la superficie di membrana che è stata trattata. La membrana viene poi posta in stufa a 140°C gradi per 1 minuto.

La membrana è bianca allo stato secco e a contatto con l'acqua non diventa completamente trasparente.

Il campione così preparato pesa 89 mg, vale a dire con-

tiene 3 mg di ionomero, corrispondenti al 3,4% sul peso della membrana (supporto + ionomero).

- Numero di Gurley: 66 s.
- Permeabilità all'acqua: 0,2 l/(h.m².atm).

Il campione é stato analizzato mediante S.E.M. ottenendo la fotografia riportata in Fig. 3A.

Confrontano la fotografia con quella del campione di membrana secondo l'invenzione (Fig. 1A - Es. 4), si osserva che la membrana ottenuta secondo l'esempio di confronto, sebbene contenga una quantità circa 5 volte inferiore di ionomero rispetto a quella dell'invenzione (16%) presenta una superficie nella quale la struttura a nodi e fibrille é più difficilmente riconoscibile. Ciò vuol dire che la quantità di ionomero depositata in prevalenza ha ricoperto la superficie.

L'analisi E.D.S. é riportata in Fig. 3B. Si nota il picco del fluoro a circa 0,7 KeV il picco a circa 2,4 KeV dello zolfo. Paragonando la Fig. 3B con la Fig. 2A, che rappresenta lo spettro E.D.S. del campione dell'invenzione (es. 4), si osserva che il picco dello zolfo é maggiore nella membrana preparata secondo gli insegnamenti dell'arte nota, benchè la quantità totale di ionomero, come detto, é inferiore rispetto a quella presente sulla membrana secondo l'invenzione.

Questa analisi conferma le conclusioni desunte dal confronto tra le fotografie di Fig. 3A e di Fig. 1A.

ESEMPIO DI CONFRONTO E

Preparazione ionomero avente peso equivalente 915 g/moli

In un'autoclave da 2 litri, vengono caricati i seguenti reagenti:

- 1,2 l di acqua demineralizzata;
- 88 g del monomero di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$;
- 35 g di una microemulsione di fluoropoliossialchileni precedentemente ottenuta mescolando:
- 14 g di un fluoropoliossialchilene, a terminale acido salificato con potassio, avente formula: $\text{CF}_2\text{ClO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOK}$ dove $n/m = 10$, con peso molecolare medio 527;
- 7 g di un olio perfluoropolietereo Galden® D02 di formula $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_3$ dove $n/m = 20$ avente peso molecolare medio 450;
- 14 g di acqua.

La miscela viene tenuta sotto agitazione a 500 rpm e portata alla temperatura di 50°C. Nell'autoclave sono poi alimentati 120 ml di una soluzione acquosa a concentrazione 20 g/l di potassio persolfato (KPS). La pressione viene poi portata a 11 atm assolute (1111 KPa) introducendo TFE. La reazione si innesca dopo 30 min. La pressione è mantenuta a 11 atm assolute alimentando TFE. Durante la polimerizzazione vengono aggiunti 15 g del monomero solfonico di formula $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{SO}_2\text{F}$ per ciascuna aliquota di 20 g di TFE che

viene alimentata. La quantità totale di TFE che viene alimentato al reattore è di 400 g. La reazione viene fermata dopo 275 min dall'innesco rallentando l'agitazione, raffreddando il reattore e sfiatando il TFE. Il lattice prodotto ha un contenuto di solido del 36% in peso. Il lattice viene coagulato in una soluzione di acido nitrico 1M, il coagulo ottenuto lavato fino a neutralità delle acque di lavaggio.

Il polimero così ottenuto viene attivato trasformando i gruppi solfonili SO_2F del polimero in gruppi solfonici acidi SO_3H . La trasformazione viene effettuata trattando il polimero per 16h a 80°C in KOH al 10%, lavando fino a neutralità, trattando a temperatura ambiente con HCl al 20% per 24h e infine lavando nuovamente fino a neutralità delle acque di lavaggio.

Per determinare il peso equivalente dello ionomero alcuni grammi del composto vengono titolati con una soluzione titolata diluita di NaOH. Il peso equivalente è di 915 g/moli.

Lo spettro dello ionomero ottenuto all'analisi ai raggi X mostra il picco di cristallinità a 18° in 2θ . Il grado di cristallinità calcolato è 23.2%.

ESEMPIO DI CONFRONTO F

Membrana non reticolata contenente una quantità di ionomero cristallino pari a 66% in peso preparata utilizzando nell'impregnazione uno ionomero cristallino in forma acida applicandolo da una soluzione idroalcolica

Il polimero avente peso equivalente 915 g/moli ottenuto

nell'esempio di confronto E viene disciolto ad una concentrazione del 3,5% in peso in una miscela composta da metanolo, acqua e un fluoropolietere (H-Galden® grado B) nelle proporzioni 85/11,6/3,4 in peso, secondo l'insegnamento della domanda di brevetto EP 1.004.615.

La soluzione dello ionomero così preparata viene utilizzata per impregnare una membrana di PTFE poroso di spessore 40 µm, diametro medio dei pori 0,2 µm e peso 96 mg, montata su un telaio in PTFE di diametro interno 60 mm. La membrana viene immersa nella soluzione e posta in stufa a 140°C per 10 min. Il passaggio di impregnazione, compreso l'essiccamento finale in stufa, viene replicato 4 volte. La membrana è trasparente allo stato secco e pesa 286 mg, quindi contiene 190 mg di ionomero corrispondenti al 66% sul peso della membrana (supporto + ionomero).

- Numero di Gurley: > 10000 s.
- Permeabilità all'acqua: non determinabile in quanto l'acqua nelle condizioni del test non permea.

Questo esempio di confronto dimostra che utilizzando uno ionomero cristallino per impregnare la membrana si ottengono membrane che non permeano acqua a concentrazioni in peso di ionomero alle quali, utilizzando invece ionomeri amorfi, si ottengono membrane permeabili all'acqua come dimostrano gli es. 8, in cui la quantità di ionomero amorfo sulla membrana è del 65%, e 9, in cui la quantità di ionomero amorfo è del 75%.

RIVENDICAZIONI

1. Membrane idrofiliche porose comprendenti un supporto inerte poroso su cui é depositato uno ionomero, dette membrane caratterizzate dal fatto di avere una permeabilità all'acqua maggiore di $1 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, preferibilmente maggiore di $10 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, più preferibilmente maggiore di $100 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$, ancor più preferibilmente maggiore di $500 \text{ l}/(\text{h.m}^2.\text{Atm})$; lo ionomero essendo sotto forma amorfa ed avendo il gruppo idrofilico in forma acida.
2. Membrane secondo la rivendicazione 1 aventi pori parzialmente o totalmente occlusi ai gas.
3. Membrane con i pori totalmente occlusi ai gas secondo le rivendicazioni 1-2 contenenti una quantità di ionomero superiore a circa il 30% in peso.
4. Membrane con i pori parzialmente occlusi ai gas secondo le rivendicazioni 1-2 contenenti una quantità di ionomero minore di circa il 20% in peso.
5. Membrane secondo le rivendicazioni 1-4 in cui il supporto poroso é costituito da (per)fluoropolimeri, preferibilmente PTFE, ancor più preferibilmente PTFE bistirato.
6. Membrane secondo le rivendicazioni 1-5 in cui gli ionomeri sono polimeri (per)fluorurati e preferibilmente hanno funzionalità SO_3H e/o $-\text{COOH}$, preferibilmente SO_3H , e un peso equivalente tale da risultare amorfi.
7. Membrane secondo la rivendicazione 6 in cui gli ionomeri

comprendono:

- (A) unità monomeriche derivanti da uno o più monomeri fluorurati contenenti almeno un'insaturazione etilenica;
 - (B) unità monomeriche fluorurate contenenti gruppi funzionali trasformabili in gruppi idrofilici, preferibilmente $-SO_2F$ e/o $COOR$, COF , in cui R è un radicale alchilico C_1-C_{20} o un radicale arilico C_6-C_{20} , in quantità tale da dare il peso equivalente sopra indicato, i gruppi funzionali essendo convertiti in gruppi idrofilici, preferibilmente in gruppi $-SO_3H$ e/o $COOH$ nella membrana finale se i gruppi funzionali erano $-SO_2F$ e/o $COOR$, COF .
8. Membrane secondo la rivendicazione 7 in cui i monomeri fluorurati di tipo (A) sono scelti tra i seguenti:
- vinilidene fluoruro (VDF);
 - perfluoroolefine C_2-C_8 , preferibilmente tetrafluoroetilene (TFE);
 - cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE) ed il bromotrifluoroetilene;
 - (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio trifluorometile, bromodifluorometile, pentafluoropropile;
 - perfluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è un

perfluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterei, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile.

9. Membrane secondo le rivendicazioni 7-8 in cui i monomeri fluorurati di tipo (B) sono scelti tra i seguenti:

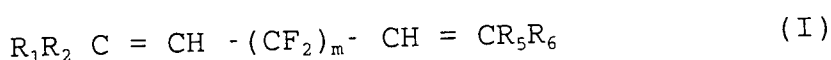
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-SO_2F$;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CF_2-SO_2F$;

in cui $X = Cl, F$ o CF_3 ; $n = 1-10$;

- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-SO_2F$;
- $F_2C=CF-Ar-SO_2F$ in cui Ar é un anello arilico;
- $F_2C=CF-O-CF_2-CF_2-CF_2-COF$;
- $F_2C=CF-O-[CF_2-CXF-O]_n-CF_2-CFX-COF$

in cui $X = Cl, F$ o CF_3 ; $n = 1-10$.

10. Membrane secondo le rivendicazioni 1-9 in cui gli ionomeri contengono da 0,01 a 5% in moli di unità monomeriche derivanti da una bis-olefina di formula:



dove:

$m = 2-10$, preferibilmente 4-8;

R_1, R_2, R_5, R_6 , uguali o diversi tra loro, sono H oppure gruppi alchilici C_1-C_5 .

11. Membrane secondo le rivendicazioni 1-10 in cui gli ionomeri comprendono:

- unità monomeriche derivanti da TFE;
- unità monomeriche derivanti da $CF_2=CF-O-CF_2CF_2SO_2F$;
- unità monomeriche derivanti dalla bis-olefina di

formula (I);

- atomi di iodio in posizione terminale.
- 12. Membrane secondo le rivendicazioni 1-11 in cui lo ionomero amorfo mostra una sostanziale assenza di cristallinità.
- 13. Membrane secondo le rivendicazioni 1-11 in cui lo ionomero amorfo ha una cristallinità residua minore di 5%, preferibilmente minore di 1%.
- 14. Membrane secondo le rivendicazioni 1-13 in cui gli ionomeri (per)fluorurati sono reticolati.
- 15. Membrane secondo le rivendicazioni 1-13 contenenti uno o più (per)fluoropolimeri amorfi o cristallini, gli amorfi essendo diversi dallo ionomero utilizzato nella membrana.
- 16. Membrane secondo la rivendicazione 15 in cui i (per)fluoropolimeri sono di tipo ionomerico cristallino.
- 17. Uso delle membrane secondo le rivendicazioni 1-16 nei processi di separazione, preferibilmente nei processi di microfiltrazione ed ultrafiltrazione di soluzioni acquose, e nei processi di pervaporazione.
- 18. Uso secondo la rivendicazione 17 in cui le membrane sono quelle della rivendicazione 3 nei processi di iperfiltrazione e di osmosi inversa.
- 19. Processo per preparare membrane porose idrofiliche secondo le rivendicazioni 1-16, comprendenti un supporto poroso costituito da un polimero (per)fluorurato, e ionomeri

(per)fluorurati amorfi, contenenti gruppi idrofilici, preferibilmente a funzionalità $-\text{SO}_3\text{H}$ oppure $-\text{COOH}$, detto processo comprendente le seguenti fasi:

- a) impregnazione del supporto poroso costituito dal polimero (per)fluorurato, con uno ionomero (per)-fluorurato avente funzioni idrolizzabili, preferibilmente $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{COOR}$, COF , in cui R é una radicale alchilico $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ o un radicale arilico $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, utilizzando una soluzione in solvente organico fluorurato del composto ionomerico a concentrazione compresa tra 1 e 20% in peso, preferibilmente tra 4 e 20% in peso fino a ottenere una membrana con i pori sostanzialmente riempiti dalla soluzione ionomerica, l'impregnazione viene effettuata a temperature comprese tra temperatura ambiente e 120°C , preferibilmente tra 15°C e 40°C ; la membrana così impregnata viene sottoposta a trattamento termico a temperature da 50 a 200°C , preferibilmente tra 120 e 160°C fino ad eliminazione sostanziale del solvente ed ottenimento di una membrana sostanzialmente trasparente, opzionalmente lo step a) viene ripetuto fino a che la membrana risulta sostanzialmente trasparente;
- b) trattamento della membrana ottenuta in a) con alcali forti inorganici, preferibilmente acquosi, vale a dire basi che si dissociano completamente in acqua,

per ottenere la conversione dei gruppi funzionali in gruppi idrofilici, preferibilmente da $-\text{SO}_2\text{F}$ in $-\text{SO}_3^-$ e dei gruppi $-\text{COOR}$, $-\text{COF}$ in gruppi $-\text{COO}^-$;

- c) trattamento della membrana ottenuta in b) con acidi forti inorganici, vale a dire acidi che sono completamente dissociati in soluzione acquosa, ottenendo lo ionomero (per)fluorurato in forma idrofilica acida;
- d) opzionalmente trattamento con acqua a temperature comprese tra 50°C e 100°C , eventualmente ripetuto, fino ad eliminazione dello ionomero in eccesso e pH neutro delle acque di lavaggio.
20. Procedimento secondo la rivendicazione 19 in cui nel passaggio a) il solvente ha un punto di ebollizione a pressione ambiente inferiore a 180°C , preferibilmente inferiore a 120°C .
21. Procedimento secondo le rivendicazioni 19-20 in cui nel passaggio b) gli alcali forti utilizzati sono gli idrossidi dei metalli del Gruppo Ia.
22. Procedimento secondo le rivendicazioni 19-21 in cui alla fine del passaggio b) vengono effettuati lavaggi con acqua fino ad ottenere un pH neutro delle acque di lavaggio.
23. Processo secondo le rivendicazioni 19-22 in cui lo ionomero viene reticolato aggiungendo alla soluzione di im-

pregnazione a) agenti di reticolazione.

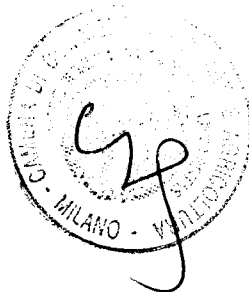
24. Processo secondo la rivendicazione 23 in cui la reticolazione avviene aggiungendo perossidi alla soluzione di impregnazione e operando a temperature da 100 a 300°C.

Milano, 26.FEB.2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



1/3

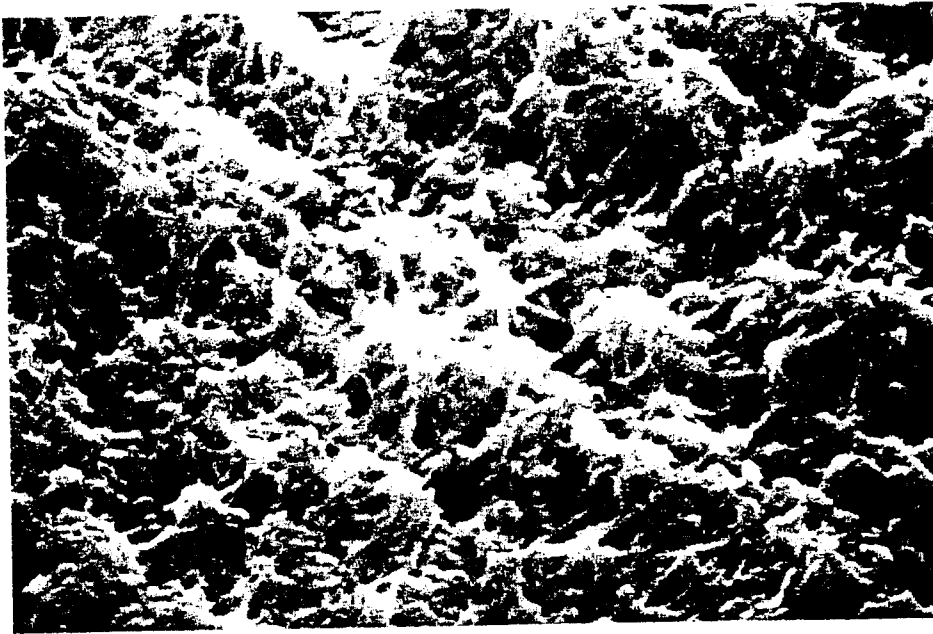
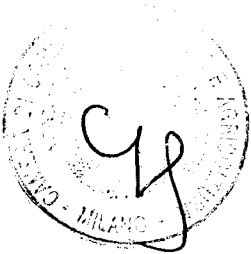


Fig. 1A



MI 2001A000384

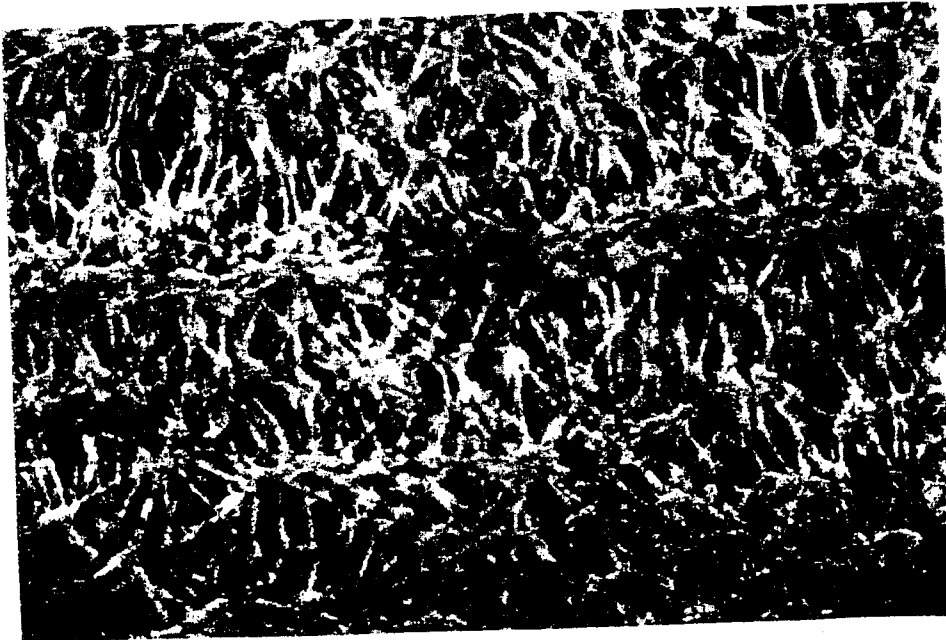


Fig. 1B

2/3

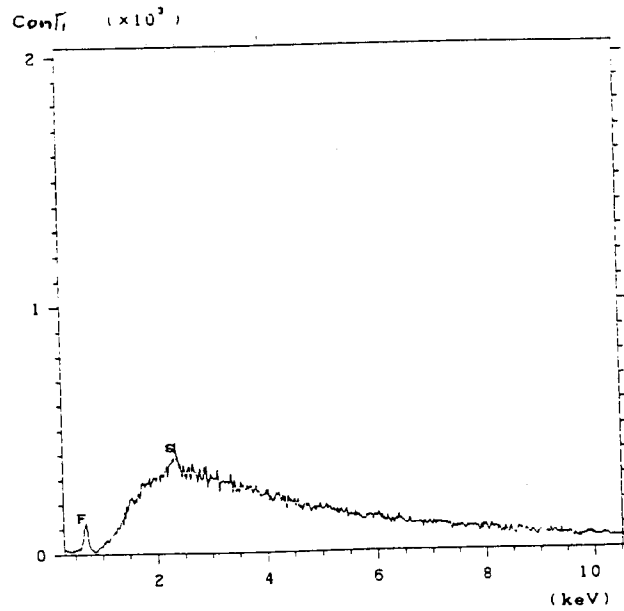


Fig. 2A



MI 2001A 000384

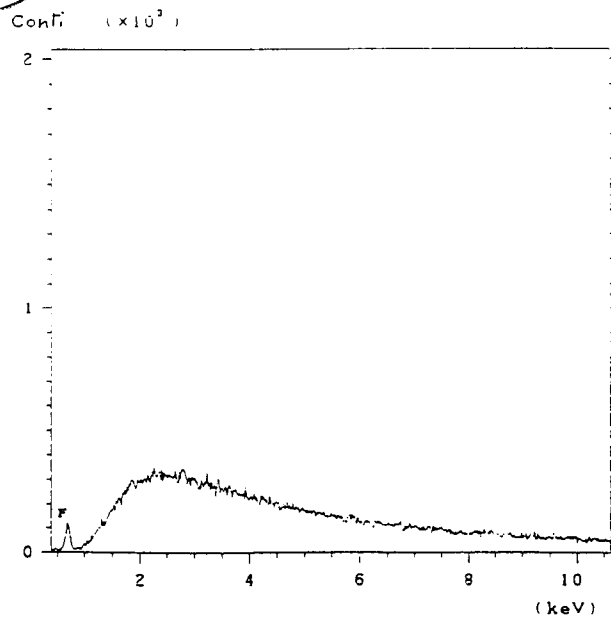


Fig. 2B

3/3

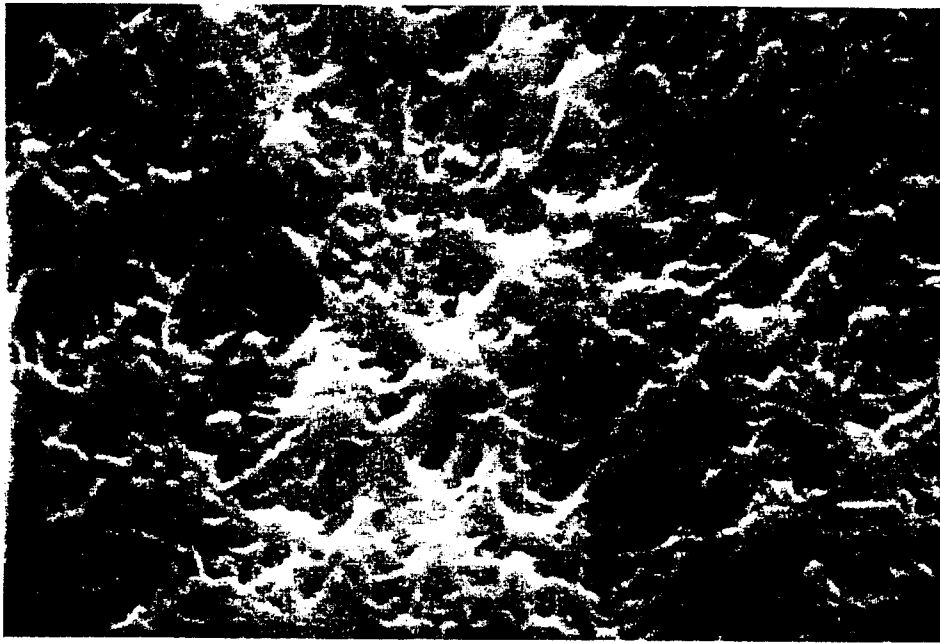
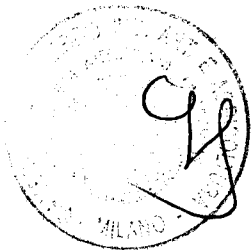


Fig. 3A



M2001A000384

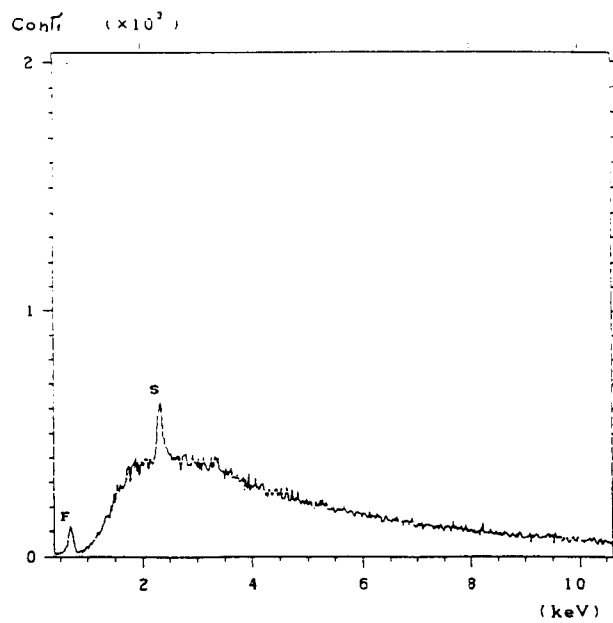


Fig. 3B