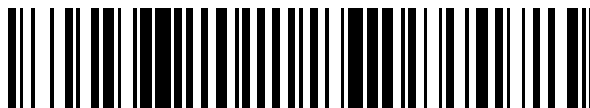


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 069**

21 Número de solicitud: 201330453

51 Int. Cl.:

B01D 71/82	(2006.01)	H01M 2/16	(2006.01)
B01D 71/16	(2006.01)		
B01D 71/28	(2006.01)		
C07C 211/62	(2006.01)		
C07C 381/12	(2006.01)		
C07F 9/54	(2006.01)		
C02F 1/58	(2006.01)		

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:
27.03.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:
02.10.2014

Fecha de la concesión:
03.06.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:
11.06.2015

73 Titular/es:
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA (85.0%)
Ed. "La Milagrosa" Plaza Cronista Isidoro Valverde, s/n
30202 Cartagena (Murcia) ES y
UNIVERSIDAD DE MURCIA (15.0%)

72 Inventor/es:
GODÍNEZ SEOANE, Carlos;
HERNÁNDEZ FERNÁNDEZ, Francisco José;
LOZANO BLANCO, Luis Javier;
PÉREZ DE LOS RÍOS, Antonia;
SÁNCHEZ SEGADO, Sergio y
TOMÁS ALONSO, Francisca

74 Agente/Representante:
TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

54 Título: **Membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos**

57 Resumen:
Membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos.
La presente invención se refiere a una membrana polimérica de inclusión que comprende un polímero base, un agente de extracción y una agente plastificante donde el agente de extracción y el agente plastificante es un líquido iónico, la invención también se refiere al uso de dichas membranas en pilas de combustible microbianas, al uso de las mismas para la separación selectiva de mezclas de ácidos orgánicos, alcoholes y ésteres y al uso de las mismas como matrices de inmovilización de productos químicos, bioquímicos y/o biológicos.

ES 2 502 069 B1

DESCRIPCIÓN

MEMBRANAS POLIMÉRICAS DE INCLUSIÓN BASADAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS

Campo de la invención

La presente invención se encuadra en general en el campo de la química de materiales y en particular se refiere a membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos y al uso de las mismas.

Estado de la técnica

La investigación y desarrollo en membranas es una de las actividades de investigación que se les está dedicando más recursos tecnológicos, ya que la comercialización de estos nuevos desarrollos tecnológicos está generando unas ventas superiores a un billón de dólares anualmente.

Sin embargo, a pesar del auge del mercado de la mayor parte de las tipologías de membranas, tales como membranas de filtración, membranas de electrodiálisis, en el caso de las membranas líquidas, tales como membranas líquidas (BLM), membranas líquidas en emulsión (ELM) y membranas líquidas soportadas (MFEE), su aplicación práctica sigue en gran medida limitada.

Aunque su formulación, propiedades y aplicaciones se han estudiado a escala de laboratorio, su aplicación a escala industrial se encuentra limitada debido principalmente a la insuficiente estabilidad operacional de las mismas. En los últimos años, se ha dedicado un esfuerzo considerable en comprender y mejorar, la estabilidad de las membranas líquidas.

La formulación de un nuevo tipo de membrana líquida conocida como membrana polimérica de inclusión (PIM) ha conseguido mejorar la estabilidad de las membranas líquidas. Una PIM consiste en la mezcla de un polímero base, que proporciona resistencia mecánica, un plastificante o modificador, que proporciona elasticidad y aumenta la solubilidad de las especies extraídas en la fase líquida membrana, y un portador (extractante) para facilitar el transporte selectivo de las especies químicas de interés, que normalmente consiste en un disolvente orgánico. Entre los polímeros más usados para formar la red de tipo gel que atrapa el portador y el plastificante / modificador, se encuentran el poli(cloruro de vinilo) (PVC) y triacetato de celulosa (CTA). La naturaleza del plastificante o modificador usado para formar la membrana también es un parámetro clave a considerar. Los plastificantes son

compuestos orgánicos que incorporan una cadena alquílica principal hidrófoba y uno o varios grupos polares altamente solvatantes.

Los líquidos iónicos (ILs) poseen propiedades únicas que son interesantes en el contexto de las membranas líquidas. Los ILs son sales orgánicas que se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Se componen normalmente de un catión orgánico (por ejemplo, imidazolio, piridinio, pirrolidinio, fosfonio, amonio), y un anión poliatómico inorgánico (por ejemplo, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, cloruro) o, cada vez más habitualmente, un anión orgánico (por ejemplo trifluorometilsulfonato, bis [(trifluorometil) sulfonil] imida). La principal ventaja de estos medios es su presión de vapor próxima a cero y su buena estabilidad química y térmica. Por las anteriores propiedades se han considerado como disolventes benignos con el medio ambiente en comparación con disolventes orgánicos volátiles. Además, las propiedades de los líquidos iónicos (hidrofobicidad, viscosidad, solubilidad, etc) pueden ser moduladas mediante la modificación del anión o catión constituyentes. De esta forma se pueden conseguir líquidos iónicos específicos para cada aplicación concreta lo que ha permitido su utilización en multitud de campos de la química. De hecho, los líquidos iónicos han sido empleados como sustitutos de disolventes orgánicos volátiles en una amplia variedad de procesos químicos a escala de laboratorio, tales como la separación y purificación de medios de reacción bioquímica y catalizadores.

El uso de estos nuevos disolventes como una fase líquida en membranas líquidas conduce a una estabilización de las membranas debido a su mínima presión de vapor y la posibilidad de minimizar su solubilidad en las fases circundantes mediante la selección adecuada del catión y el anión constituyente. Otras propiedades interesantes de los líquidos iónicos en el contexto de las membranas líquidas son su alta conductividad iónica y alto poder como disolvente. Todas estas propiedades mencionadas han llevado ILs a ser considerados como "disolventes verdes de diseño". Además, en el contexto de las PIMs, algunos líquidos iónicos presentan la ventaja añadida de actuar como agente de extracción y como plastificante al mismo tiempo.

En la última década, se ha descrito en la bibliografía científica el empleo de membranas líquidas soportadas (SLMs) basadas en ILs para la separación selectiva de compuestos orgánicos tales como aminas, alcoholes, ácidos orgánicos, cetonas, éteres e hidrocarburos aromáticos, así como mezclas de gases y de iones metálicos. Sin embargo, estas SLMs generalmente han mostrado una estabilidad limitada principalmente a medios altamente

polares como el agua, que podría ser mejorada mediante el uso de membranas poliméricas de inclusión.

Las pilas de combustible microbianas (MFCs) son dispositivos bioelectroquímicos capaces de convertir directamente la energía química en electricidad, empleando una amplia gama de sustratos orgánicos para tal fin. Históricamente se han utilizado sustratos puros tales como acetato, glucosa y / o lactato para alimentar las MFCs. En el año 2000 comenzaron a utilizarse aguas residuales y otras mezclas complejas como sustratos orgánicos en pilas de combustible microbianas. Uno de los componentes críticos que determinan la eficiencia de las MFC es la membrana de intercambio protónico (PEM). El Nafion[®] ha sido ampliamente utilizado como PEM en pilas microbianas, debido a su alta conductividad protónica. Sin embargo, esta membrana es todavía muy costosa, lo cual hace su uso prohibitivo en aplicaciones a gran escala.

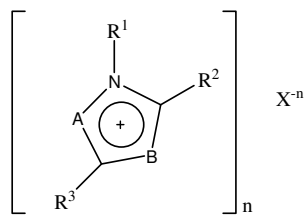
Recientemente se han diseñado nuevas membranas líquidas soportadas (SLMs) formadas por líquidos iónicos embebidos en los poros de un soporte polimérico mediante oclusión aplicando presión. Estas nuevas membranas han sido empleadas como nuevas membranas de intercambio de protones (PEM) en pilas de combustible microbianas. La sustitución de las membranas convencionalmente empleadas por estas nuevas membranas permite una reducción de costes de aproximadamente un 70%. Sin embargo, el uso de estas membranas en pilas de combustible microbianas que emplean aguas residuales como sustrato estaba todavía limitado a líquidos iónicos altamente hidrófobos, ya que los hidrofílicos se solubilizan fácilmente en una fase altamente polar como es el agua. Por lo tanto, parece interesante encontrar un enfoque que amplíe el rango de líquidos iónicos para uso en membranas de intercambio protónico en MFC. Por ello, se proponen las membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos como solución potencial.

La presente invención soluciona los problemas descritos en el estado de la técnica ya que se refiere a membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos que podrían ser aplicadas como membranas eficientes en pilas de combustible microbianas, en la separación selectiva de mezclas de ácidos orgánicos, alcoholes y ésteres y como medios para inmovilización de catalizadores químicos y biocatalizadores, así como de células animales y vegetales. De tal forma que se aumenta la estabilidad mecánica y térmica de las membranas líquidas basadas en líquidos iónicos y su estabilidad química tanto a medios altamente polares, como el agua, como a medios apolares como n-hexano.

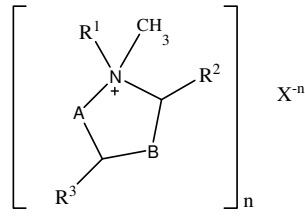
Descripción de la invención

Así pues la presente invención en un primer aspecto se refiere a una membrana polimérica de inclusión (de ahora en adelante membrana de la presente invención) que comprende al menos un polímero base, un agente de extracción y una agente plastificante caracterizada por que el agente de extracción y el agente plastificante es un líquido iónico seleccionado de entre las fórmulas generales I- VIII:

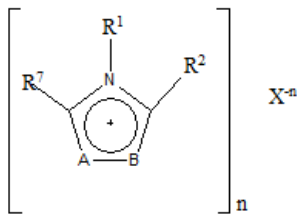
(I)



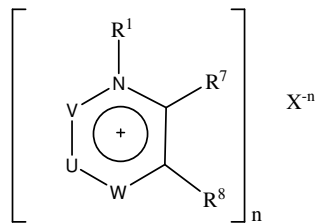
(II)



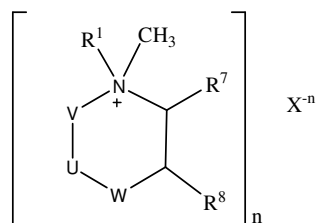
10 (III)



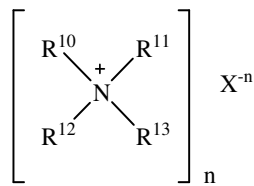
(IV)



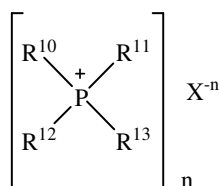
(V)



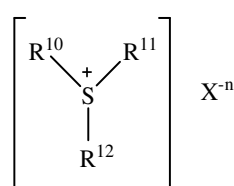
(VI)



(VII)



(VIII)



15

donde:

A es seleccionado de entre -N- o C(R4),

B es seleccionado de entre -O-, S, o N(R5),

U, V, W son seleccionados de entre -N- o C(R10), donde U y V no son -N-
5 simultáneamente,

Z es seleccionado de entre -O- o N(R12),

X es un anión,

n es un número entero de 1 a 4,

R¹-R¹⁶ son iguales o diferentes y donde R es seleccionado de entre hidrógeno, un grupo
10 alquilo C1-C18, alqueno C2-C18, alquino C2-C18, alquilo C1-C18 sustituido, alqueno C1-
C18 sustituido, alquino C1-C18 sustituido, cicloalquilo C3-C8, cicloalqueno C3-C8, arilo,
arilo sustituido, aril (alquilo C1-C4) o arilo (alquilo C1-C4) sustituido.

En una realización preferente, X es seleccionado de entre los aniones: hidróxido, cloruro,
bromuro, yoduro, borato, tetrafluoroborato, cuprato, Cu(I)Cl₂, anión fosfato,
15 hexafluorofosfato, hexafluoroantimoniato, perclorato, nitrato, sulfato, carboxilato, sulfonato,
sulfoimida, fosfato, alquilcarbonato, dicianamida, tiocianato o triclanometanida.

En la presente invención el término "alquilo C1-C18" se refiere a una cadena monovalente
lineal o ramificada de uno a dieciocho átomos de carbono, tales como butilo, octilo, 2-
metildodecil, y similares.

20 En la presente invención el término "alquilo C1-C18 sustituido" se refiere a una cadena
alquilo C1-C18 como se ha descrito anteriormente, donde uno o más átomos de hidrógeno
en la cadena de alquilo se sustituyen con grupos monovalentes, tales como haluro,
haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilamino, alcanilo, ciano, nitro y
similares.

25 En la presente invención el término "alqueno C2-C18" se refiere a una cadena
monovalente lineal o ramificada de dos a dieciocho átomos de carbono que contienen uno o
más dobles enlaces, por ejemplo, etenilo, 2-propenilo, 3-metil-3-butenil metilo y similares.

En la presente invención el término "alqueno C1-C18 sustituido" se refiere a un alqueno
C1-C18 tal como se describe anteriormente, donde uno o más átomos de hidrógeno en la

cadena de alquímica se sustituyen con grupos monovalentes, tales como halo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilamino, alcanilo, ciano, nitro y similares.

5 En la presente invención el término "alquínulo C2-C18 " se refiere a una cadena monovalente lineal o ramificada de dos a dieciocho átomos de carbono que contiene uno o más triples enlaces, por ejemplo etínulo, 2-propínulo, 3-metil-3-butínulo metilo y similares.

En la presente invención el término "alquínulo C1-C18 sustituido" se refiere a alquínulo C1-C18 tal como se describe en el párrafo anterior , donde uno o más átomos de hidrógeno en la cadena de alquímica se sustituyen con grupos monovalentes, tales como halo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilamino, alcanilo, ciano, nitro y similares.

10 En la presente invención el término "cicloalquilo C2-C8" se refiere a una cadena monovalente lineal de tres a ocho átomos de carbono que forman una estructura cíclica, tal como ciclopropilo, ciclohexilmetil, α -metil-2-metilciclopentilmetil y similares.

15 En la presente invención el término "cicloalquénulo C3-C8" se refiere a una cadena monovalente de tres a ocho átomos de carbono que contiene uno o más dobles enlaces que forman una estructura cíclica, tales como 2-ciclopropilēthenil, ciclohex-2-enilmetil, α -metil-5-metilcyclopent-2-enilmetil, y similares.

En la presente invención el término "arilo" se refiere a un radical aromático cíclico como fenilo, naftilo, piridilo, y similares, que pueden contener opcionalmente uno o más heteroátomos más, tales como oxígeno, nitrógeno, y azufre.

20 En la presente invención el término "arilo sustituido" se refiere al radical arilo descrito anteriormente, en donde de uno a tres átomos de hidrógeno del arilo están sustituidos con grupos monovalentes, tales como haluro, alquilo, haloalquilo, alcoxi, haloalcoxi, alquiltio, haloalquiltio, alquilamino, alcanilo, ciano, nitro, y similares.

25 En la presente invención el término "halo" se refiere a uno o más halógenos sustituyentes que pertenecen al grupo formado por flúor, cloro, bromo, y yodo.

En la presente invención el término "alcoxi" se refiere a una cadena monovalentes lineales o ramificada de átomos de carbono y oxígeno, tal como metoxi, butoxi, 2,4-dimetilbutoxi, y similares.

30 En la presente invención el término "alquiltio" se refiere a una cadena monovalentes lineales o ramificada de átomos de carbono y azufre, tales como metiltio, butiltio, 2,4-dimetilbutiltio, y similares.

En la presente invención el término "alquilamino" se refiere a uno o dos grupos alquilo independientemente siendo cada uno de ellos una cadena monovalente lineal o ramificada de átomos de carbono y nitrógeno, tales como metilamino, dibutilamino, N-(2,4-dimetilbutil)-N-metilamino, y similares.

- 5 En la presente invención el término "alcanoilo" se refiere a una cadena monovalentes lineales o ramificada de átomos de carbono y un grupo carbonilo, tal como acetilo, butanoilo, 2,4-dimetilbutanoil, y similares.

Se apreciará que los términos anteriores pueden ser combinados resultando nuevas estructuras químicas. Por lo tanto, "haloalquilo" se refiere a un alquilo, tal y como se definió
10 anteriormente, sustituido con halógeno, definido también anteriormente, por ejemplo, trifluorometilo, 2,2-difluoro-1-bromoetilo, 3,3,3,2,1,1-heptafluoro-2 -trifluorometilpropil, y similares.

Entre los aniones carboxilatos se incluyen los alquilcarboxilatos, tales como acetato, los alquilcarboxilatos sustituidos, tales como lactato y los haloalquilcarboxilatos, tales como
15 trifluoroacetato, y similares.

Entre los aniones carbonato, se incluyen los alquilcarbonatos tal como metilcarbonatos y alquilcarbonatos sustituidos.

Entre los aniones sulfonato se incluyen sulfonatos de alquilo tal como el mesilato, los haloalquilsulfonatos, tales como triflato y nonaflato, y sulfonatos de arilo tales como tosilato
20 y mesilato y similares.

Entre los aniones sulfonimidias se incluyen las sulfonimidias mono-o disustituido, tales como metanosulfonimida y bisetanosulfonimida y, sulfonimidias halogenadas, tales como bis trifluorometanosulfonimida, las arilsulfonimidias, tales como bis (4-metoxi-benceno) sulfonamida, y similares.

- 25 Entre los aniones fosfonato se incluyen los alquifosfonatos, como terc-butilfosfonato, los arilfosfonatos, tales como 3,4-dichlorofenilfosfonato y similares.

En una realización más en particular, el líquido iónico empleado como plastificante y agente de extracción para la preparación de PIMs es un compuesto seleccionado del grupo de las sales de imidazolio, sales de pirazolio, sales de oxazolio, sales de tiazolio, sales de triazolio,
30 sales de piridinio, sales de piridacinio, sales de pirimidinio, sales de piracinio, sales de piperidinio, sales de morfolinio, sales de pirrolidinio, sales de amonio, sales de fosfonio o

sales de sulfonio. Son ilustrativos de tales compuestos el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-etilimidazolio, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-propilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-hexilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-octilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-decilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-dodecilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-hexadecilimidazolio, cloruro de 1-metil-3-octadecilimidazolio, bromuro de 1-etilpiridinio, cloruro de 1-etilpiridinio, cloruro de 1-butilpiridinio, bromuro de 1-bencilpiridinio, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio, nitrato de 1-butil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio, bromuro de 1-etil-3-metilimidazolio, yoduro de 1-etil-3-metilimidazolio, nitrato de 1-etil-3-metilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-butilpiridinio, bromuro de 1-butilpiridinio, yoduro de 1-butilpiridinio, nitrato de 1-butilpiridinio, hexafluorofosfato de 1-butilimidazolio, tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio, etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio, triflato de 1-butil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio y trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonimida).

En una realización preferente, el polímero base de la membrana de la presente invención es un polímero orgánico.

En un otro aspecto la presente invención se refiere al uso de la membrana de la presente invención en pilas de combustibles microbianas.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de de la membrana de la presente invención para la separación selectiva de mezclas de ácidos orgánicos, alcoholes y ésteres.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de de la membrana de la presente invención como matriz de inmovilización más en particular, como matriz de inmovilización de catalizadores químicos, bioquímicos y/o biológicos como pueden ser células animales y vegetales.

25

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra los perfiles de voltaje con el tiempo para una MFC que contiene (i) una membrana polimérica de inclusión de composición 50% de [MTOA⁺][Cl⁻] y 50% PVC y (ii) una membrana de Nafion[®]117.

La figura 2 muestra fotografías de (i) PIM de Nafion[®] 117 y (ii) PIM basado en líquidos iónicos, tras una semana de operación en una pila de combustible microbiana.

30

Descripción detallada de la invención

A continuación se muestran cuatro ejemplos particulares donde se describe la invención detallada anteriormente. Los ejemplos no deben interpretarse como limitantes de la invención en cuanto a los materiales, condiciones, o parámetros de proceso contenidos en los mismos.

Las PIMs se obtuvieron por métodos de “casting” utilizando PVC y líquidos iónicos (contenido en líquido iónico de 20 a 80% w / w). La preparación de las PIMs se llevó a cabo mediante la disolución de las cantidades correspondientes de un IL y un polímero base en un disolvente orgánico, tal y como se muestra en los siguientes ejemplos. La mezcla se vertió sobre una placa de vidrio, y en el interior de un anillo de vidrio cuando se necesita controlar el espesor. El disolvente se dejó evaporar durante la noche y la membrana formada se despegó cuidadosamente de la placa de vidrio.

Ejemplo 1: Preparación de una membrana polimérica de inclusión de composición 50% [MTOA⁺][Cl⁻] - 50% de PVC

La membrana de polimérica inclusión de composición 50% [MTOA⁺] [Cl⁻] - 50% de PVC se preparó mediante “casting” de una solución de polímero que contenía 50% en peso de cloruro de metiltrioctilamonio ([MTOA⁺] [Cl⁻]) y 50% en peso de cloruro de polivinilo (PVC) . Para ello, el peso correspondiente de PVC (150 mg) y [MTOA⁺] [Cl⁻] (150 mg) se disolvió en 3 mL de tetrahidrofurano (THF). Posteriormente, esta disolución se vertió en un anillo de vidrio, 28 mm de diámetro interior y 30 mm de altura, fijado mediante goma elástica a una placa de vidrio. La membrana se obtuvo por evaporación del THF a temperatura ambiente durante la noche.

Ejemplo 2: Empleo de membranas poliméricas de inclusión de composición 50% [MTOA⁺][Cl⁻] - 50% PVC como membranas en pilas de combustible microbianas

La membrana polimérica de inclusión de composición 50% [MTOA⁺][Cl⁻] - 50% PVC se preparó por el método descrito en el ejemplo 1.

Los reactores se construyeron con dos frascos de vidrio encamisados de 250mL (Schott Duran[®], Alemania), modificados con una brida cilíndrica. Las camisas tenían una capacidad de 150 mL y por ellas circuló un líquido termostático que controlaba la temperatura del

reactor a 30°C. El fluido termostático se calentó mediante un baño termostático. El combustible añadido a la cámara anódica consistía en aguas residuales procedentes del procesamiento de cebada de una fábrica de cerveza, diluida en agua residual doméstica para dar una demanda química de oxígeno (DQO) de 1200 mg L⁻¹. Todos los experimentos analizados se realizaron en modo batch, siendo las aguas residuales el único combustible y fuente de microorganismos.

Los experimentos descritos se llevan a cabo MFCs de una cámara. Cada ánodo consistió en 100 cm³ de gránulos de grafito de 2 mm de diámetro y una varilla de grafito de 3,18 mm de diámetro, que sirvió para conectar con el terminal de cátodo a través de una resistencia de 1 kΩ. Las cámaras anódicas se llenaron con 100 mL de combustible. Para la obtención del catalizador de platino se dispersó una suspensión de platino en PVC sobre una tela de carbono de 4cm de diámetro hasta que el peso final del electrodo fue de 0,3 mg cm⁻² en todos los casos. La PIM se colocó sobre el cátodo y el conjunto se fija sobre la brida circular empleando una pinza redonda.

En la figura 1 se muestra los perfiles de voltaje frente al tiempo para una MFC que contenía (i) una membrana polimérica de inclusión de 50% [MTOA⁺][Cl⁻] -50% PVC y (ii) una membrana de Nafion[®]117. Como puede observarse, para la PIM, la salida de tensión máxima fue de 360 mV a las 5 horas, disminuyendo hasta 200 mV a las 60 horas y manteniéndose alrededor de este valor hasta las 105 horas. En el caso de la MFC basada en la membrana Nafion[®]117, la tensión máxima fue significativamente más baja, alrededor de 125 mV a las 5 horas, disminuyendo hasta 90 mV a las 100 horas.

La capacidad para el tratamiento de aguas residuales se evaluó en términos de eliminación de DQO (DQOR). La eliminación de la DQO soluble (DQOR) se define como la relación entre la DQO total consumida en el proceso y la DQO inicial, siendo el DQO consumido la diferencia entre la demanda química de oxígeno inicial [DQO]₀ y la demanda química de oxígeno en un momento dado:

[1]

$$COD_R (\%) = \frac{[COD]_0 - [COD]}{[COD]_0} \times 100$$

La DQOR en el tiempo experimental fue de 89,1% para la MFC utilizando una PIM con [MTOA⁺][Cl⁻] al 50% en peso, siendo ésta similar a la DQOR obtenida con una membrana de Nafion[®]117 (90,7% al final del experimento).

5 Por lo tanto, si comparamos el voltaje y la DQO en su conjunto para ambas membranas se pueden comprobar cómo se logran resultados similares o incluso mejores empleando membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos que los obtenidos con las membranas convencionales de Nafion[®]117.

10 También podemos comparar el aspecto externo de ambas membranas, (véase la Figura 2) observando que las membranas poliméricas de inclusión basadas en líquidos iónicos tienen la ventaja añadida sobre la membrana de Nafion[®]117 de que no muestran problemas de ensuciamiento, por lo que se puede considerar como membranas “antifouling”.

Ejemplo 3: Estabilidad de una membrana polimérica de inclusión de composición 30% [bmim⁺][NTF₂⁻] - 70% PVC en medios altamente polares.

15 La membrana polimérica de inclusión de composición 30% [bmim⁺][NTF₂⁻] - 70% PVC se preparó mediante “casting” de una solución de polímero que contiene 30% en peso de 1-butil-3-metil imidazolio bis (trifluorometanosulfonimida), [bmim⁺][NTF₂⁻] y 70% en peso de cloruro de polivinilo (PVC). Para ello, el peso correspondiente de PVC (210 mg) y [bmim⁺][NTf₂⁻] (90 mg) se disolvió en 3 mL de THF. Posteriormente, esta disolución se vertió en un anillo de vidrio de 28 mm de diámetro interior y 30 mm de altura, fijado por una goma
20 elástica a una placa de vidrio. La membrana se obtuvo por evaporación del THF a temperatura ambiente durante la noche.

Los estudios de estabilidad se realizaron a 30°C usando una célula de difusión de vidrio con dos compartimentos independientes, cada una de 30 mL, separados por la PIM. Se insertaron sendas juntas tóricas en cada lado de la PIM para mantener la estanqueidad.
25 Todo el conjunto se mantuvo unido por un conector roscado. Se evaluó la estabilidad a agua de la membrana para lo cual se empleó agua destilada como fase alimentación y receptora, agitándose ambos compartimentos mecánicamente. La estabilidad se midió en cuatro ciclos de 24 horas cada uno. Después de cada ciclo, la membrana se sacó y se dejó secar a temperatura ambiente, calculándose la pérdida de peso.

30 En cada ciclo se renovó el agua de la fase alimentación y receptora. La estabilidad de la PIM se midió por la pérdida de peso en cada ciclo. El líquido iónico inmovilizado en la membrana fue de 93,4 mg. La pérdida de peso después del primer ciclo fue de 10%. Después del

primer ciclo, la pérdida de peso fue insignificante en los siguientes 3 ciclos. En el caso de membranas líquidas soportadas (SLMs) basadas en el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometanosulfonimida), [bmim+][NTf₂-] inmovilizado en una membrana de Nylon®, la pérdida de líquido iónico fueron cercanas al 100%. Este hecho
5 demuestra que las membranas de inclusión poliméricas representan una excelente metodología para estabilizar membranas basadas en líquidos iónicos a medios altamente polares.

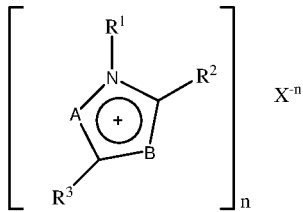
Los líquidos iónicos de la presente invención se pueden preparar por cualquiera de los métodos de preparación descritos en la bibliografía científica, tales como metátesis con una
10 sal de haluro y mediante reacciones de neutralización ácido-base.

Los ejemplos demostraron que las membranas de la presente invención fueron más estables frente a los medios acuosos que las membranas líquidas soportadas convencionales basadas en líquidos iónicos (SILMs) preparadas por absorción del líquido iónico en un polímero orgánico poroso, como por ejemplo Nylon®. Por ejemplo, cabe
15 destacar que el líquido iónico absorbido en una membrana de Nylon® se perdió casi por completo cuando se absorbieron líquidos iónicos como hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, [bmim+][PF6-], y 1-butil-3 metilimidazolio-bis (trifluorometanosulfonimida), [bmim+][NTf₂-], después de la inmersión durante una semana de la SILM en medio acuoso, mientras que se observó sólo un 10% de pérdidas de los mismos líquidos iónicos cuando se
20 inmovilizó en forma de PIM mediante la técnica de “casting”. Cabe destacar que la utilización de métodos de “casting” permitieron también la inmovilización de una mayor cantidad de líquido iónico (50mg/cm²) respecto a la inmovilización por absorción en un material poroso de Nylon® (18mg/cm²), lo que podría mejorar la conductividad protónica y la selectividad de las membranas resultantes para su aplicación como PEMs en MFC y en operaciones de
25 separación. Además, estas membranas no presentaron problemas de ensuciamiento y, por lo tanto, se pueden considerar como membranas “antifouling”.

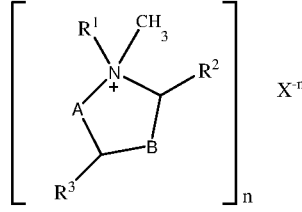
REIVINDICACIONES

1. Membrana polimérica de inclusión que comprende al menos un polímero base, un agente de extracción y una agente plastificante caracterizada por que el agente de extracción y el agente plastificante es un líquido iónico seleccionado de entre las fórmulas generales I- VIII:

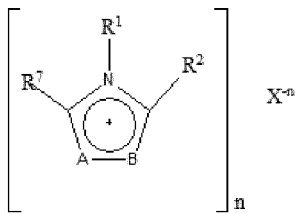
5 (I)



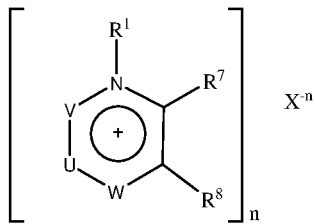
(II)



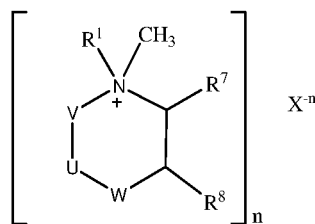
(III)



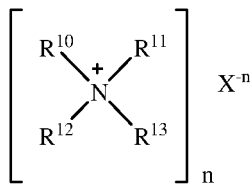
10 (IV)



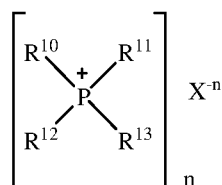
(V)



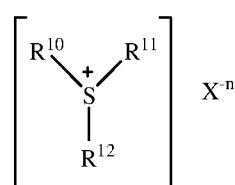
(VI)



(VII)



(VIII)



donde:

15 A es seleccionado de entre -N- o C(R4),

B es seleccionado de entre -O-, S, o N(R5),

U, V, W son seleccionados de entre -N- o C(R10), donde U y V no son -N- simultáneamente,

Z es seleccionado de entre -O- o N(R12),

5 X es un anión,

n es un número entero de 1 a 4,

R¹-R¹⁶ son iguales o diferentes y es seleccionado de entre hidrógeno, un grupo alquilo C1-C18, alquenilo C2-C18, alquinilo C2-C18, alquilo C1-C18 sustituido, alquenilo C1-C18 sustituido, alquinilo C1-C18 sustituido, cicloalquilo C3-C8, cicloalquenilo C3-C8, arilo, arilo sustituido, aril (alquilo C1-C4) o arilo (alquilo C1-C4) sustituido.

2. Membrana según la reivindicación 1 donde X es seleccionado de entre los aniones: hidróxido, cloruro, bromuro, yoduro, borato, tetrafluoroborato, cuprato, Cu(I)Cl₂, anión fosfato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimoniato, perclorato, nitrato, sulfato, carboxilato, sulfonato, sulfoimida, fosfato, alquilcarbonato, dicianamida, tiocianato o triclanometanida.

15 3. Membrana según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el polímero base es un polímero orgánico.

4. Uso de una membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1-3 en pilas de combustibles microbianas.

20 5. Uso de una membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, para la separación selectiva de mezclas de ácidos orgánicos, alcoholes y ésteres.

6. Uso de una membrana polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, como matriz de inmovilización de productos químicos, bioquímicos y/o biológicos.



- ②① N.º solicitud: 201330453
②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.03.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	L. GUO et al., "Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport", Journal of Membrane Science, 2011, vol. 372, Páginas 314-321, ver Fig. 1.	1-3
X	P. GAJEWSKI et al., "Influence of alkyl chain length in 1-alkylimidazol on the citric acid transport rate across polymer inclusion membrane", Separation Science and Technology, 2012, vol. 47, nº 9, páginas 1374-1382, ver página 1375.	1-3,5
X	M. MATSUMOTO et al., "Separation of lactic acid through polymer inclusion membranes containing ionic liquids", Separation Science and Technology, 2012, vol. 47, nº 2, páginas 354-359, ver página 355 y Tabla 1.	1-3,5
X	L. GUO et al., "Preparation of poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)-based polymer inclusion membrane using bifunctional ionic liquid extractant for Cr(VI) transport", Industrial & Engineering Chemical Research, 2012, vol. 51, páginas 2714-2722, ver página 2715.	1-3
X	E. ZHANG et al., "Enhancing current of microbial fuel cell by modifying ionic liquid-doped polyaniline film onto graphite anode", Advanced Materials Research, 2012, vols. 396-398, páginas 1794-1798.	1-4
X	WO 2012071605 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE) 07.06.2012, páginas 7-14; reivindicaciones 1,8-10.	1-3,6

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
09.09.2014

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01D71/82 (2006.01)

B01D71/16 (2006.01)

B01D71/28 (2006.01)

C07C211/62 (2006.01)

C07C381/12 (2006.01)

C07F9/54 (2006.01)

C02F1/58 (2006.01)

H01M2/16 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, C07C, C07F, C02F, H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.09.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	L. GUO et al., Journal of Membrane Science, 2011, vol.372, páginas 314-321	2011
D02	P. GAJEWSKI et al., Separation Science and Technology, 2012, vol. 47, nº 9, páginas 1374-1382	2012
D03	M. MATSUMOTO et al., Separation Science and Technology, 2012, vol. 47, nº 2, páginas 354-359	2012
D04	L. GUO et al., Industrial & Engineering Chemical Research, 2012, vol. 51, páginas 2714-2722	2012
D05	E. ZHANG et al., Advanced Materials Research, 2012, vols. 396-398, páginas 1794-1798	2012
D06	WO 2012071605 A1 (THE UNIVERSITY OF MELBOURNE)	07.06.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La invención se refiere a una membrana polimérica de inclusión que comprende un polímero base, un agente de extracción y un agente plastificante siendo ambos un líquido iónico de fórmulas generales I-VIII. La invención también se refiere al uso de la membrana polimérica en pilas de combustible microbianas, para la separación selectiva de mezclas de ácidos orgánicos, alcoholes y ésteres, y como matriz de inmovilización de productos químicos y/o biológicos.

El documento D01 se considera el estado de la técnica más próximo a la invención y divulga una membrana polimérica de inclusión constituida por fluoruro de polivinilideno (PVDF) como polímero base, el líquido iónico 1-alkil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato o tetrafluoroborato ($[C_n\text{mim}][PF_6]$ o $[BF_4]$ siendo $n=4,8$) como agente plastificante y el líquido iónico trihexil(tetradecil fosfonio-bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato (Cyphos IL-104) como agente de extracción. Esta membrana se utiliza para la extracción y transporte de iones $Cr(VI)$ (ver páginas 315-316).

El documento D02 divulga una membrana polimérica de inclusión constituida por una matriz polimérica de triacetato de celulosa (CTA), o-nitrofeniloctil éter (ONPOE) o tributilfosfato (TBP) como agente plastificante y trioctil amina (TOE) o 1-alkil-imidazoles con una longitud de cadena alquílica de 10,11,12,14,16 carbonos (Im_{10} - Im_{16}) como agente de extracción. Esta membrana se utiliza para el transporte y separación de ácido cítrico en soluciones acuosas (ver página 1375).

El documento D03 divulga una membrana polimérica de inclusión constituida por una matriz polimérica de cloruro de polivinilo (PVC), 1-alkil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato $[C_n\text{mim}][PF_6]$ ($n=4,6,8$) como agente de extracción y los líquidos iónicos cloruro de trioctilmetilamonio (Aliquat 336), cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (Cyphos IL-101) y bromuro de trihexiltetradecilfosfonio (Cyphos IL-102) actuando como agentes de extracción y plastificantes de forma simultánea. Esta membrana se utiliza para la separación de ácido láctico del caldo de fermentación (ver página 355).

El documento D04 divulga una membrana polimérica de inclusión constituida por PVDF como polímero base, los líquidos iónicos bifuncionales trialquilmetilamonio bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfinato ($[A336][C272]$), trialquilmetilamonio di-(2-etilhexil)fosfinato ($[A336][P204]$) o trialquilmetilamonio di-(2-etilhexil) ortofosfinato ($[A336][P507]$) como agentes de extracción, y los líquidos iónicos hexafluorofosfato o tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazolio ($[C_n\text{mim}][PF_6]$ o $[BF_4]$ siendo $n=4,8$) como agentes plastificantes. Esta membrana se utiliza para la extracción y transporte de iones $Cr(VI)$ (ver página 2715).

El documento D05 divulga una membrana polimérica de inclusión que se utiliza como material anódico en pilas de combustible microbianas (MFCs). En este caso la membrana está constituida por polianilina como polímero base y es dopada con el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato (EMIES).

El documento D6 divulga un procedimiento para inmovilizar nanopartículas de Au sobre una membrana polimérica de inclusión constituida por cloruro de polivinilo (PVC), triacetato de celulosa (CTA), o tributirato de celulosa (CTB) como polímero base, el líquido iónico sal de amonio cuaternario Aliquat 336 como agente de extracción de los iones $Au(III)$, y un agente plastificante que se selecciona entre tributilfosfato (TBP), 2-nitrofeniloctil éter (2-NPOE), 1-tetradecanol o 1-dodecanol. La extracción de iones $Au(III)$ de una solución acuosa con esta membrana seguido de reducción de dichos iones con un agente reductor como EDTA o ácido cítrico conduce a la formación de una monocapa de nanopartículas de Au sobre la superficie de la membrana polimérica de inclusión (ver páginas 7-14, reivindicaciones 1,8-10).

Las características de las reivindicaciones 1-6 ya son conocidas a partir de lo que divulgan los documentos D01-D06. Por lo tanto, las reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).