

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 941 901**

51 Int. Cl.:

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2016** **PCT/NL2016/050584**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2018** **WO18034560**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2016** **E 16760821 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2023** **EP 3500357**

54 Título: **Método para la producción de membranas con carga positiva**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
26.05.2023

73 Titular/es:

NX FILTRATION HOLDING B.V. (100.0%)
Oldenzaalsestraat 500
7524 AE Enschede, NL

72 Inventor/es:

ROESINK, HENDRIK DIRK WILLEM y
DE GROOTH, JORIS

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 941 901 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de membranas con carga positiva

- 5 La presente invención se refiere a un método para la producción de una membrana con carga positiva.

Las membranas se pueden producir como membranas de fibra hueca o como membranas de lámina plana. Las membranas de fibra hueca o capilares se agrupan y se encapsulan/pegan en un módulo de membrana cilíndrico. Existen diversos polímeros de los que se pueden producir membranas. Los polímeros más comunes en la síntesis de membranas son acetato de celulosa, nitrocelulosa, ésteres de celulosa, polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, poliamida, poliimida, polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno y cloruro de polivinilo. Muchos polímeros de membrana se modifican de forma personalizada para mejorar sus propiedades funcionales: selectividad, hidrofilia, no unión, etc. El grado de selectividad de una membrana depende del tamaño de poro de membrana y de las propiedades del material de membrana, tales como carga superficial, hidrofilia, hidrofobia, etc. Dependiendo del tamaño de poro, se pueden clasificar en membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa. Dependiendo del tipo de membrana pueden ser de diversos espesores, con una estructura homogénea o heterogénea, hidrófilas o hidrófobas y las membranas pueden ser neutras, con carga positiva o con carga negativa.

Las membranas de polímero generalmente se pueden formar a partir de la fusión de un polímero termoplástico, p. ej., por extrusión, o a partir de una solución de polímero en un proceso de coagulación. Los polímeros se disuelven en un disolvente adecuado, p. ej., N-metil-2-pirrolidona, di-metil-acetamida, di-metil-sulfóxido, etc., junto con uno o más aditivos, y se mezclan hasta obtener una solución viscosa. Dependiendo del tipo de polímero o polímeros en la solución, la temperatura durante la mezcla se puede aumentar hasta 350 °C para obtener una solución viscosa. En el proceso de coagulación, las membranas se forman mediante separación de fases de la solución de polímero. La separación de fases se puede inducir enfriando dicha mezcla o exponiendo la mezcla a un no disolvente. El primer método se denomina separación de fases inducida térmicamente (SFIT), mientras que el último método se conoce como separación de fases inducida sin disolventes (SFISD). La SFIT siempre da como resultado fibras con estructuras de membrana isotrópicas y simétricas, mientras que con la SFISD se puede producir una amplia diversidad de estructuras de membrana. Las estructuras de membrana típicas producidas a través de SFISD son estructuras similares a esponjas asimétricas, similares a esponjas simétricas, similares a dedos o similares a macrovacíos. Esta capacidad de ajustar la estructura de la membrana con SFISD es una ventaja, ya que permite la personalización y optimización para una amplia variedad de aplicaciones. En la SFISD, la solución de polímero se sumerge en un baño sin disolvente (baño de coagulación), donde tiene lugar el intercambio de disolvente y no disolvente. Se forma una membrana polimérica porosa en condiciones controladas en el baño de coagulación. El disolvente migra de la solución de polímero al baño de coagulación, mientras que el no disolvente sigue el camino inverso, conduciendo por último a la formación de la membrana. Muy frecuentemente, el coagulante es agua o una solución acuosa en donde el polímero formador de matriz de membrana no se disuelve.

Mediante la combinación de diferentes polímeros, se pueden obtener diversas propiedades de membrana que no se obtienen con “soluciones de un único polímero”. Las propiedades de las membranas que consisten en polímeros combinados dependen de varias variables, tales como la relación entre los polímeros y la interacción entre los componentes de la combinación. También se pueden añadir diversos aditivos a la mezcla para obtener características adicionales de la membrana o para lograr un proceso de producción más eficiente. Se pueden usar aditivos químicos para alterar las propiedades de las membranas, p. ej., para cambiar la hidrofilia, reducir la tasa de ensuciamiento durante la filtración, aumentar la estabilidad química, aumentar la resistencia mecánica o actuar como los denominados agentes formadores de poros.

La polivinilpirrolidona (PVP) es un ejemplo bien conocido de un aditivo utilizado en la producción de membranas como mejorador de la hidrofilia y como agente formador de poros. El uso de muchos aditivos en la producción de membranas, tales como agentes formadores de poros, frecuentemente no es deseable porque el aditivo debe retirarse de la membrana producida. Estos aditivos pueden denominarse “aditivos fugitivos” que requieren una etapa de retirada adicional y cara corriente abajo del proceso de producción de membranas.

Una mezcla de polímeros que se usa frecuentemente para la producción de membranas es polietersulfona (PES) mezclada con PVP en un disolvente orgánico convencional tal como N-metil-2-pirrolidona (NMP). De esta manera, se obtienen membranas hidrófilas que tienen carga negativa.

Para producir una membrana con carga positiva, se pueden usar polímeros con carga positiva (policationes) como polímeros funcionales. Estos polímeros tienen grupos electrolíticos que se disocian en soluciones acuosas, cargando los polímeros. Hasta ahora, las membranas con carga positiva se producen a través de un procedimiento de múltiples etapas. Por ejemplo, se aplica una capa positiva durante la producción de la membrana o mediante un tratamiento posterior extenso adicional de la membrana producida mediante procedimientos de recubrimiento o injerto químico. De esta forma, sólo la capa superior de la membrana tiene carga positiva. Una desventaja del recubrimiento de una membrana es que el recubrimiento afecta negativamente al tamaño de poro de la membrana. Otro inconveniente es que el recubrimiento se disolverá con el tiempo, reduciendo la eficacia de la membrana. Además, la producción de membranas positivas requiere un proceso de tratamiento posterior que encarece la producción de estas membranas.

Un desafío de la combinación de polímeros es que muchos polímeros son incompatibles y no se mezclan, lo que hace difícil formar membranas con una estructura adecuada en términos de homogeneidad, espesor, tamaño de poro, etc. La mezcla/combinación de polímeros para producir membranas con carga positiva en un proceso de una sola etapa no se ha hecho antes. La combinación de polímeros tiene una ventaja sobre el recubrimiento: Es un proceso de una sola etapa, mientras que el recubrimiento de las membranas necesita al menos una etapa adicional, si no múltiples etapas adicionales, para producir una membrana recubierta.

Hasta ahora no se ha conseguido producir membranas con carga positiva mediante los métodos conocidos descritos anteriormente, mezclando un plástico de ingeniería con un segundo polímero en el dopaje. La razón de esto es que los polímeros con carga positiva, tales como la polietilenimina (PEI), no son solubles en NMP. Por lo tanto, no se puede producir un dopaje transparente y estable que, a su vez, se pueda usar para producir las membranas con carga positiva. El documento US-5531893 describe membranas de filtración preparadas a partir de una mezcla que comprende polietersulfona PES, polietilenimina PEI y, p. ej., PVP, PEG en dimetilformamida DMF. Las membranas se cueban, se exponen al aire ambiente con una humedad del 60-70 % hasta que se vuelven opacas y después se sumergen en agua para lixiviar el exceso de disolvente.

El documento US-6759441 B1 describe una membrana preparada a partir de una combinación de 3 g de PSU sulfonada y 0,3 g de PEI en DMAc, colada y posterior evaporación del disolvente.

El documento US-2016/214068 A1 enseña el sulfolano (2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido) como disolvente aprótico para membranas de polietersulfona PES, pero no menciona policationes.

Teniendo en cuenta lo anterior, existe la necesidad en la técnica de un método para producir membranas con carga positiva duraderas en un procedimiento de una única etapa, sin afectar negativamente al tamaño de poro de la membrana.

Es un objetivo de la presente invención, entre otros objetos, abordar la necesidad anterior en la técnica.

La invención se define en la reivindicación 1. Las realizaciones beneficiosas se exponen en las reivindicaciones dependientes.

Un disolvente orgánico convencional utilizado frecuentemente en la producción de membranas es N-metil-2-pirrolidona (NMP). NMP es miscible con agua y con disolventes orgánicos más comunes. Sin embargo, los policationes no son solubles en NMP y no se puede producir un dopaje transparente y estable que, a su vez, se pueda usar para producir las membranas con carga positiva. En el método de la presente invención, el disolvente orgánico utilizado es 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido (también conocido como sulfolano o tetrametilsulfona). El 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido es un disolvente polar fácilmente soluble en agua. Pero lo que es más importante, a diferencia de la NMP utilizada generalmente, el 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido es capaz de disolver policationes, tales como PEI.

Los poliariléteres, tales como PES, típicamente sólo se disuelven en 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido a temperaturas muy elevadas (> 130 °C). Esta temperatura es una temperatura excesivamente elevada (temperatura de mezcla crítica) para fabricar las membranas con carga positiva a través de SFISD, lo que afecta negativamente a las características de tamaño de poro, estructura y porosidad de las membranas.

Por lo tanto, se mezcla 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido con cantidades pequeñas de un disolvente aprótico, preferiblemente NMP. Mediante la mezcla del disolvente aprótico con 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, la temperatura de disolución del poliariléter se reduce fuertemente, dependiendo de la relación de disolvente aprótico a 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido. Además, la mezcla que comprende poliariléter, disolvente aprótico y 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido es capaz de disolver el policatión utilizado para producir una membrana con carga positiva.

La mezcla inicial de al menos un disolvente aprótico, un poliariléter, 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido y un policatión se realiza a temperatura ambiente, seguida de calentamiento de la mezcla por encima de la temperatura de mezcla crítica del poliariléter para obtener una mezcla viscosa transparente y homogénea. La obtención de una mezcla clara es importante para obtener una calidad elevada de las membranas. La mezcla homogénea obtenida permanecerá transparente y estable a temperatura ambiente (por ejemplo, de 18 a 25 °C). Cuanto mayor sea el porcentaje de 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido en la mezcla, mayor será la temperatura necesaria para obtener una mezcla transparente y homogénea que se mantenga estable a temperatura ambiente.

Existe una relación directa entre la miscibilidad del policatión (por ejemplo, PEI) y el porcentaje de 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido que está presente en la mezcla. Para disolver más policatión en la mezcla, se necesita una mayor concentración de 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido para que se produzca una estructura de esponja en la membrana. Sin embargo, mediante el aumento del porcentaje de 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido en la mezcla, la temperatura de mezcla crítica también aumenta hasta un punto demasiado elevado para la producción de membranas a través de SFISD. Por lo tanto, existe un equilibrio crítico entre el 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido y el policatión que se ha de usar en la mezcla para producir la membrana.

Sorprendentemente, con una mezcla de un disolvente aprótico, un poliariléter, 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido y un policatión, se pueden producir membranas con carga positiva con la estructura de esponja deseada, sin el uso de aditivos formadores de poros adicionales tales como PVP. El uso de aditivos no es deseable porque el aditivo debe retirarse de la membrana producida posteriormente en un proceso de retirada adicional.

5 La presente invención se refiere al método para la producción de una membrana con carga positiva, en donde el 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido está presente en la mezcla homogénea del 50 % al 80 %, preferiblemente del 55 % al 70 %, más preferiblemente de 60 % a 65 %, basado en el peso total de la mezcla.

10 Según otra realización preferida, la presente invención se refiere al método para la producción de una membrana con carga positiva, en donde el poliariléter está presente en la mezcla homogénea del 10 % al 30 %, preferiblemente del 15 % al 25 %, con la máxima preferencia del 17 % al 21 %, basado en el peso total de la mezcla. Los poliariléteres son una clase importante de polímeros comerciales y son un miembro de la familia de materiales denominados termoplásticos de ingeniería. Los poliariléteres tienen amplias aplicaciones industriales debido a sus propiedades, tales como resistencia térmica, la resistencia a la radiación, la resistencia al impacto y la resistencia química. Son ejemplos de poliariléteres que se pueden usar polietersulfona (PES), polietersulfona sulfonada (SPES), poliarilétercetona (PEEK), poliéter-cetona-cetona (PEKK), poliariletersulfona (PAES), polifenilsulfona (PPSU), polisulfona (PSU) y óxido de polifenileno (OPP).

20 Según otra realización preferida más, la presente invención se refiere al método para la producción de una membrana con carga positiva, en donde el poliariléter es polietersulfona o polietersulfona sulfonada o una mezcla de las mismas. SPES tiene propiedades similares a PES. SPES es PES modificada en donde los grupos sulfona están dispuestos ortogonalmente con respecto al grupo éter en los grupos arilo, proporcionando al polímero un mayor grado de interacción con el agua a diferencia de PES. Al igual que PES, SPES tiene una estructura polimérica amorfa. Estos grupos sulfonato adicionales también proporcionan más oportunidades para interactuar con polímeros con carga positiva, lo que es ventajoso para la combinación de polímeros.

25 El grado de sulfonación de SPES, el porcentaje de las unidades de repetición que están sulfonadas en PES, puede variar entre el 1 % y el 25 %. Sin embargo, un problema práctico es que usualmente con un mayor grado de sulfonación se deteriora la estabilidad de la SPES, aumenta la solubilidad en agua y disminuye el peso molecular del polímero. Tampoco se dispone fácilmente de SPES con un alto grado (>10 %) de sulfonación. En la mayor parte de los casos, se usa SPES que contiene ~5 % de grupos sulfonados.

30 Según una realización preferida, la presente invención se refiere al método para la producción de una membrana con carga positiva, en donde el disolvente aprótico está presente en la mezcla homogénea del 1 % al 50 %, preferiblemente del 5 % al 30 %, con la máxima preferencia del 10 % al 20 %, basado en el peso total de la mezcla.

35 Según otra realización preferida, la presente invención se refiere al método para la producción de una membrana con carga positiva, en donde el disolvente aprótico se selecciona del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, dimetilformamida, acetonitrilo y sulfóxido de dimetilo, preferiblemente N-metil-2-pirrolidona.

40 El policatión está presente en la mezcla homogénea del 0,1 % al 10 %, preferiblemente del 0,2 % al 5 %, con la máxima preferencia del 0,3 % al 1,8 %, basado en el peso total de la mezcla.

45 El uso de SPES en lugar de PES en el método de la presente invención tiene la ventaja de que se puede añadir a la mezcla una mayor concentración de policatión, sin que dé como resultado una separación de la mezcla. Los grupos sulfona adicionales interactúan con el policatión para obtener una mezcla polimérica óptima. Cuando el poliariléter en la mezcla según el método de la presente invención es PES, el policatión está presente en la mezcla del 0,1 % al 2,0 %, preferiblemente del 0,2 % al 1,5 %, con la máxima preferencia del 0,3 % al 0,6 %. Cuando el poliariléter en la mezcla según el método de la presente invención es SPES, el policatión está presente en la mezcla del 0,1 % al 5,0 %, preferiblemente del 0,5 % al 3,0 %, con la máxima preferencia del 0,8 % al 1,6 %, basado en el peso total de la mezcla.

50 Según una realización preferida, la presente invención se refiere al método para la producción de una membrana con carga positiva, en donde el policatión comprende grupos amina y el policatión se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en polietilenimina, polialilamina y polidialildimetilamonio, con la máxima preferencia, polietilenimina.

55 En la presente descripción se describe una membrana con carga positiva que se puede obtener mediante el método de la presente invención, que comprende un poliariléter y un policatión.

60 En la presente descripción se describe una membrana con carga positiva, en donde el policatión se distribuye homogéneamente en la membrana. A diferencia de las membranas con carga positiva conocidas que tienen una capa delgada de recubrimiento/capa con carga positiva, el policatión con carga positiva se distribuye homogéneamente por toda la membrana y dentro de la matriz polimérica de la presente invención.

65 En la presente descripción se describe una membrana con carga positiva, en donde la membrana está compuesta por al menos el 0,4 % del policatión, basado en el peso total de la membrana.

En la presente descripción se describe una membrana con carga positiva, en donde la membrana está compuesta por al menos el 50 % del poliariléter, basado en el peso total de la membrana.

En la presente descripción se describe una membrana con carga positiva, en donde el poliariléter es PES o SPES o una mezcla de las mismas.

En la presente descripción se describe una membrana con carga positiva, en donde el polication se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en polietilenimina, polialilamina y polidialildimetilamonio, con la máxima preferencia, polietilenimina.

En la presente descripción se describe una membrana con carga positiva, en donde la membrana tiene carga positiva a un pH inferior a pH 8, preferiblemente inferior a pH 9, con la máxima preferencia inferior a pH 10. La carga de superficie de membrana se cuantifica mediante mediciones del potencial zeta. El pH tiene un efecto sobre la carga de una membrana debido a la disociación de los grupos funcionales. A pH bajo, existe una concentración elevada de protones en la solución que conduce a la protonación de los grupos funcionales, dando como resultado una membrana con carga positiva. Por otro lado, a pH elevado, debido a una concentración baja de protones en la solución, esto conduce a la desprotonación de los grupos funcionales, dando como resultado una membrana con carga negativa. Por lo tanto, los potenciales zeta para la mayoría de las membranas se vuelven cada vez más negativos a medida que aumenta el pH y se desprotonan los grupos funcionales. La membrana tiene carga positiva, dependiendo del polication que se use en la mezcla y el pH. La carga depende del pH y, en este caso, una membrana con carga positiva depende del pKa de la membrana. A un pH igual al pKa se produce la transición de una membrana con carga positiva a una membrana con carga negativa. Con un pH por debajo del pKa de la membrana (dependiendo del tipo de polication), la membrana tiene carga negativa. Para la mayoría de las aminas primarias (NH_2R) y secundarias (NHR_2) utilizadas en membranas, este punto de transición está alrededor de un pH de 9 a 10. Los policationes fuertes tienen una carga positiva en todo el intervalo de pH. Usualmente, estos policationes son aminas cuaternarias con la fórmula NR_4^+ .

En la presente descripción se describe una membrana con carga positiva con un tamaño de poro de 10 nm a 80 nm, preferiblemente de 15 nm a 50 nm, con la máxima preferencia de 20 nm a 30 nm. Para lograr un grado elevado de absorción de la membrana, se desea una estructura similar a una esponja homogénea y se deben evitar los macrovacíos. Las membranas deben tener una estructura densa con poros abiertos similares a esponjas, sin macrovacíos que puedan afectar negativamente a las propiedades de la membrana. Dichas estructuras densas aumentan el área de contacto entre la membrana y los contaminantes en el líquido y aumentan la velocidad de adsorción y desinfección. Con la membrana con carga positiva, esto crea una gran área de superficie donde las partículas con carga negativa entran en contacto con un polication.

La membrana con carga positiva descrita se puede usar para descontaminar líquidos, p. ej., en donde la descontaminación comprende la retirada y/o inactivación de microorganismos, preferiblemente virus. Las membranas con carga positiva se pueden usar como base para la nanofiltración por fibra hueca (capa por capa). Otra aplicación de estos tipos de membranas positivas es que se pueden usar para la filtración y/o la desactivación de sustancias biológicas que tengan carga negativa. Por ejemplo, el filtro de membrana poroso con carga positiva se puede usar para filtrar y desactivar patógenos, tales como virus, bacterias u otros microbios que tienen un potencial de superficie negativo. Las membranas porosas con carga positiva tienen un gran potencial en la industria biomédica y farmacéutica. Además de los virus, otro microorganismo

Un dispositivo de filtro puede comprender al menos una membrana con carga positiva descrita en la presente descripción.

Figura 1: muestra la relación entre la temperatura de mezcla crítica ($^{\circ}\text{C}$) y el porcentaje de PES que se puede disolver en 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido. Mediante el aumento del porcentaje de 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido en la mezcla, la temperatura de mezcla crítica también aumenta hasta un punto demasiado elevado para la producción de membranas.

Figura 2: muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido de una membrana con carga positiva obtenida mediante el método de la presente invención, que tiene una estructura de esponja asimétrica en toda la superficie con poros abiertos. En el lado del vidrio de la membrana se encuentran los poros más grandes ($>1000\text{ nm}$), mientras que en el lado del agua se ubican los poros más pequeños ($<100\text{ nm}$).

Figura 3: la carga positiva de la membrana se confirmó tiñendo las membranas con un colorante aniónico. Las membranas con carga positiva S4.1, 4.2 y 4.3 adsorben fácilmente el colorante rojo cuando se exponen a una solución de este colorante (más rojo, por ejemplo, más sombreado), mientras que las membranas fabricadas sin PEI, S4, no muestran ninguna adsorción significativa del colorante.

Figura 4: muestra la carga de superficie medida (potencial Zeta) de membranas producidas según el método de la presente invención (S4 a S4.3) con respecto al pH. La membrana S4 no contiene PEI, S4.1, S4.2 y S4.3 tienen un contenido de PEI del 0,2 %, 0,4 % y 0,7 %, respectivamente. Con un contenido creciente de PEI, la membrana se vuelve positiva y el punto isoelectrico aumenta.

Ejemplo 1

Producción de membranas de lámina plana con carga positiva de la presente invención con PES.

Se prepararon soluciones de polímero añadiendo las cantidades apropiadas para 80 g de solución de NMP, 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, PES y PEI en un vaso de 100 ml. Esta combinación después se mezcló en una centrífuga asimétrica dual (SpeedmixerTM, FlackTeck Inc.) durante 15 a 60 minutos. Las velocidades de rotación típicas eran de 1500 a 2500 rpm. Después de esta mezcla, la muestra se calentó por encima de su temperatura de mezcla crítica y se obtuvo una solución viscosa transparente que se almacenó durante la noche a temperatura ambiente para su desgasificación. Se encuentra que la temperatura de mezcla crítica es una función de la relación NMP/2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, como se presenta en la Figura 1.

Se formaron películas poliméricas colando la solución de polímero a temperatura ambiente sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada de 0,3 µm. Posteriormente, la película delgada se sumergió en agua a 20 °C durante 5 minutos para formar la membrana de lámina plana. Después de colar las películas, éstas se aclaran con agua para retirar cualquier disolvente residual. Se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6010LA para la caracterización inicial de las membranas formadas.

La carga positiva de la membrana se confirmó tiñendo las membranas con un colorante aniónico (rojo Ponceau S), véase la Figura 3. Las membranas con carga positiva se vuelven rojas fácilmente cuando se exponen a una solución de este colorante, mientras que las membranas fabricadas sin PEI en la composición de dopaje no muestran ninguna adsorción significativa del colorante. Se encuentra que la carga de la membrana depende de la cantidad de PEI añadida a la mezcla de dopaje. Para ello se determinó la carga de las membranas mediante mediciones de potencial zeta. Se usó un analizador electrocinético SurPASS (Anton Paar, Graz Austria) para determinar el potencial zeta de las membranas formadas en un intervalo de pH de 5,5 a 11. Los resultados muestran que sin PEI la membrana es negativa en todo el intervalo de pH. Con un contenido creciente de PEI, la membrana se vuelve positiva y el punto isoeléctrico aumenta (Figura 4).

Ejemplo 2

Producción de membranas de lámina plana con carga positiva de la presente invención con SPES.

Se prepararon soluciones de polímero de manera similar en comparación con las membranas de PES del Ejemplo 1. Se añadieron las cantidades apropiadas para 80 g de solución de NMP, 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido, SPES y PEI en un vaso de 100 ml. Esta combinación después se mezcló en una centrífuga asimétrica dual (SpeedmixerTM, FlackTeck Inc.) durante 15 a 60 minutos. Las velocidades de rotación típicas eran de 1500 a 2500 rpm. Después de esta mezcla, la muestra se calentó por encima de su temperatura de mezcla crítica y se obtuvo una solución viscosa transparente que se almacenó durante la noche a temperatura ambiente para su desgasificación.

Se formaron películas poliméricas colando la solución de polímero a temperatura ambiente sobre una placa de vidrio con una cuchilla de colada de 0,3 µm. Posteriormente, la película delgada se sumergió en agua a 20 °C durante 5 minutos para formar la membrana de lámina plana. Después de la colada, las películas se aclaran con agua para retirar cualquier disolvente residual. Se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6010LA para la caracterización inicial de las membranas formadas. Dependiendo de la formulación del dopaje, se pueden obtener diferentes estructuras de membrana, que varían de estructuras similares a dedos a estructuras asimétricas similares a esponjas. La carga positiva de las membranas formadas se confirmó tiñendo las membranas con el colorante aniónico rojo Ponceau S.

Ejemplo 3

Producción de membranas de fibra hueca con carga positiva de la presente invención con PES.

Se prepararon 500 g de solución de polímero con las cantidades apropiadas de PES, PEI, NMP y 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido para 500 g mediante la mezcla de los ingredientes durante la noche en un matraz de tres bocas de 1000 ml. Después de mezclar, la solución se calentó por encima de su temperatura de mezcla crítica y se desgasificó a temperatura ambiente durante al menos 12 horas. Se obtiene una solución viscosa transparente. Se prepara un líquido de perforación mediante la mezcla de agua con NMP o 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido y desgasificando la mezcla durante la noche. Esta solución de polímero y el líquido de perforación se hacen pasar a través de una tobera de hilatura de doble orificio a determinados caudales a temperatura ambiente. Las soluciones se encuentran al final de la tobera de hilatura y pasan juntas a través del hueco de aire antes de entrar al baño de coagulación con agua. Durante este proceso, la separación de fases se produce tanto en el lado del orificio como en el lado exterior de la membrana. Después, las fibras huecas recién hiladas se recogen, a través de un baño de aclarado, a través de una rueda de tracción. La velocidad de recogida es de 10 m/min. Las fibras resultantes tienen una permeabilidad de entre 50-1000 l/m²hb, dependiendo de la composición del líquido de perforación. La carga positiva de las membranas se confirmó tiñendo las membranas con el colorante aniónico rojo Ponceau S. La formación de imágenes de microscopio electrónico de barrido reveló que las membranas muestran estructuras similares a esponjas simétricas.

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de una membrana con carga positiva, que comprende las siguientes etapas

- 5 a) mezclar al menos un disolvente aprótico, un poliariléter, 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido y un policación;
b) calentar la mezcla por encima de la temperatura de mezcla crítica del poliariléter para obtener una mezcla transparente y homogénea, en donde el 2,3,4,5-tetrahidrotiofeno-1,1-dióxido está presente en la mezcla homogénea del 50 % al 80 %, preferiblemente del 55 % al 70 %, más preferiblemente del 60 %
10 al 65 %, y en donde el policación está presente en la mezcla homogénea del 0,1 % al 10 %, preferiblemente del 0,2 % al 5 %, con la máxima preferencia del 0,3 % al 1,8 % %, basado en el peso total de la mezcla;
c) dejar que la mezcla se enfríe por debajo de dicha temperatura de mezcla crítica, preferiblemente a temperatura ambiente;
15 d) seguido de separación de fases inducida sin disolventes dando como resultado la formación de membranas con carga positiva.
2. Método según la reivindicación 1, en donde el poliariléter está presente en la mezcla homogénea del 10 % al 30 %, preferiblemente del 15 % al 25 %, con la máxima preferencia del 17 % al 21 %, basado en el peso total de la mezcla.
20
3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, en donde el poliariléter es polietersulfona o polietersulfona sulfonada o una mezcla de las mismas.
- 25 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el disolvente aprótico está presente en la mezcla homogénea del 1 % al 50 %, preferiblemente del 5 % al 30 %, con la máxima preferencia del 10 % al 20 %, basado en el peso total de la mezcla, y en donde el disolvente aprótico se selecciona del grupo que consiste en N-metil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, dimetilformamida, acetonitrilo y dimetilsulfóxido, preferiblemente N-metil-2-pirrolidona.
30
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el policación comprende grupos amina y el policación se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en polietilenimina, polialilamina y polidialildimetilamonio, con la máxima preferencia, polietilenimina.

35

Figura 1

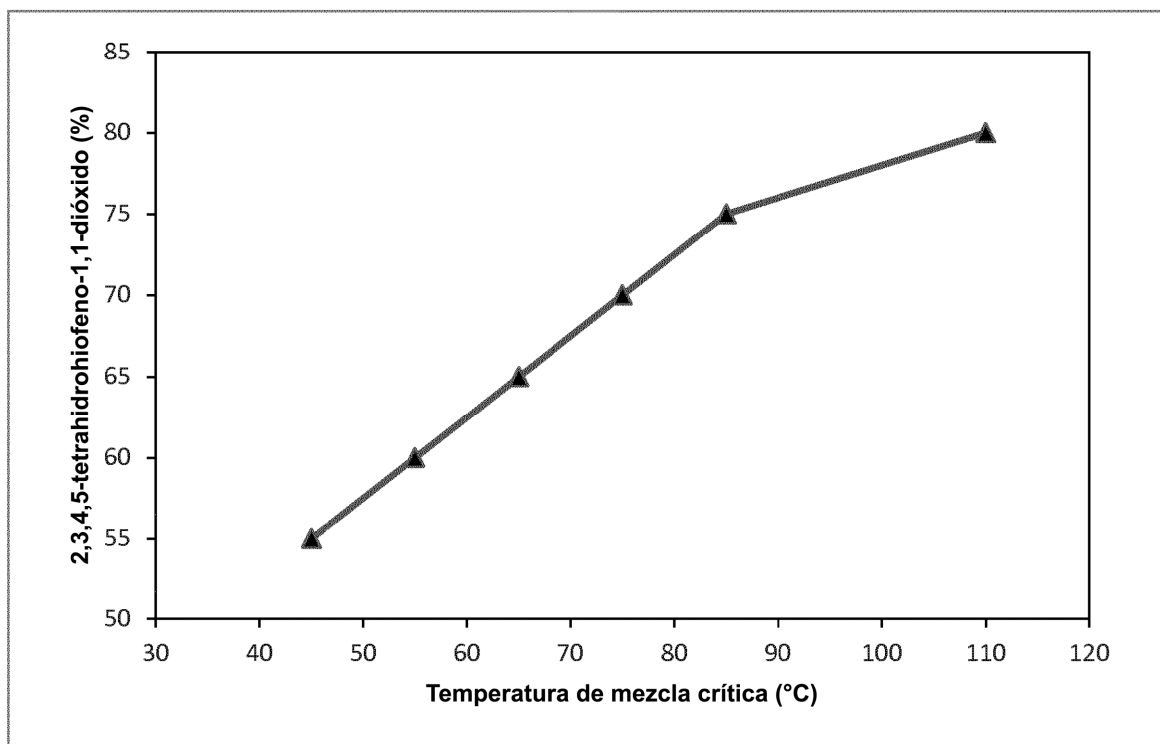


Figura 2

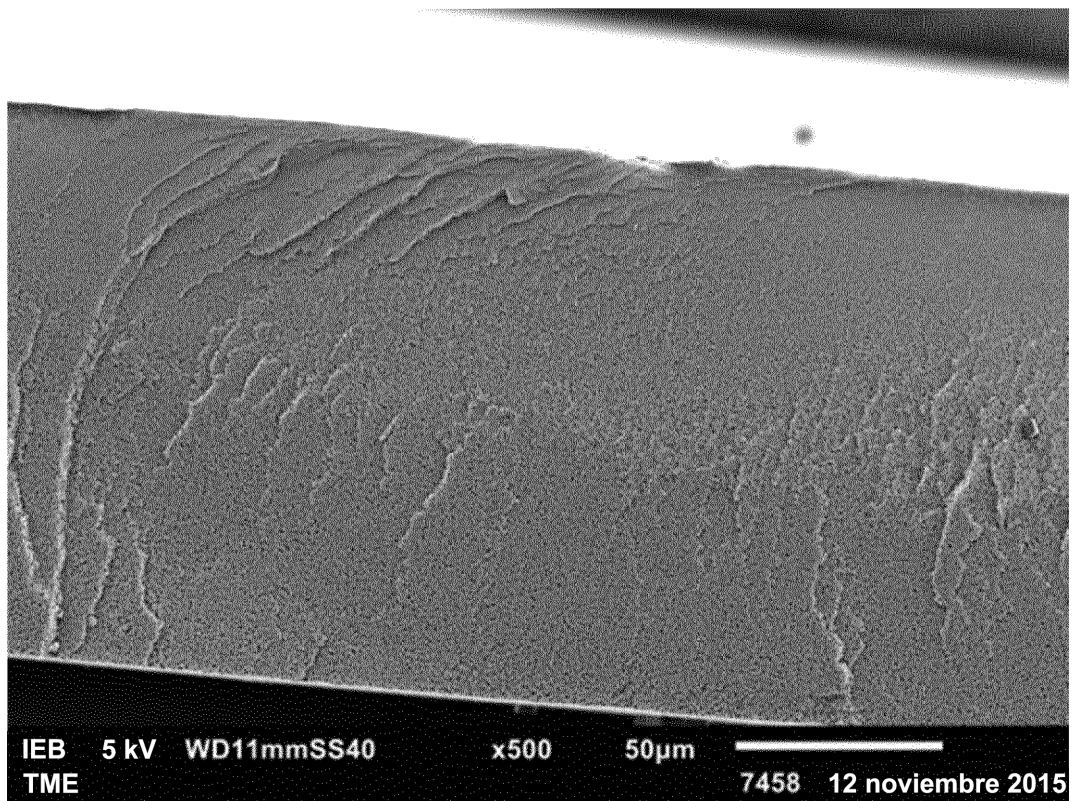


Figura 3

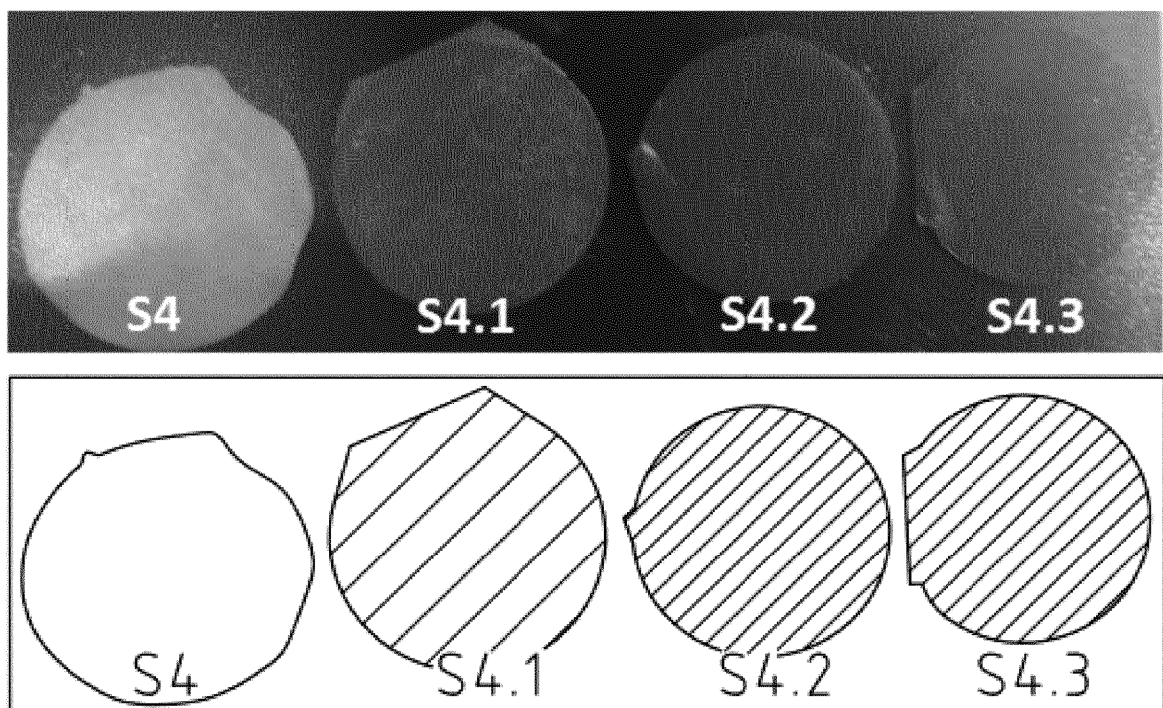


Figura 4

