



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

# UIBM

<b>DOMANDA NUMERO</b>	<b>101995900487535</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>27/12/1995</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>27/06/1997</b>

<b>Sezione</b>	<b>Classe</b>	<b>Sottoclasse</b>	<b>Gruppo</b>	<b>Sottogruppo</b>
B	01	D		

Titolo

PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI MEMBRANE ASIMMETRICHE IN POLIPIPERAZINAMMIDE PER OSMOSI INVERSA E MEMBRANE OTTENUTE CON TALE PROCEDIMENTO.

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo: " PROCEDIMENTO PER LA PREPARAZIONE DI MEMBRANE ASIMMETRICHE IN POLIPIPERAZINAMMIDE PER OSMOSI INVERSA E MEMBRANE OTTENUTE CON TALE PROCEDIMENTO".

di: SEPAREM S.P.A. , Via per Oropa 118, 13051 Biella

Depositata il 27-12-1985 N: VC 95A 000010

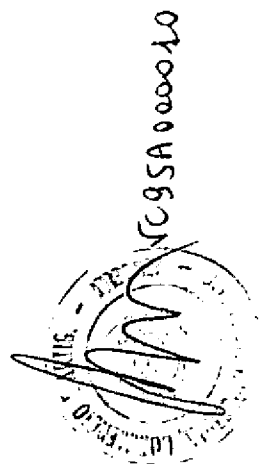
### Riassunto

L'invenzione riguarda un procedimento per preparare membrane per osmosi inversa e le membrane prodotte con tale procedimento. L'invenzione riguarda inoltre un procedimento per preparare membrane per osmosi inversa a base di polipiperazinammide ottenibili attraverso l'introduzione di uno stadio di evaporazione controllato dalla velocità del gas di trasporto del solvente presente sulla membrana nascente all'atto della stesura. Secondo l'invenzione la velocità del gas di trasporto del solvente presente sulla membrana nascente è regolata mediante un coefficiente di evaporazione denominato  $K_e$ .

Vantaggi dell'invenzione rispetto ai metodi precedentemente brevettati sono:

1. La membrana oggetto di questa invenzione può essere prodotta con velocità superiore alla velocità di produzione delle membrane in polipiperazinammide preparate con metodi che non ricadono nell'ambito di questo brevetto.
2. I moduli a membrana avvolta a spirale preparati con la membrana oggetto di questa invenzione sono caratterizzati da portata di permeato e reiezione più alte rispetto a quelli finora prodotti.

*Scatena*

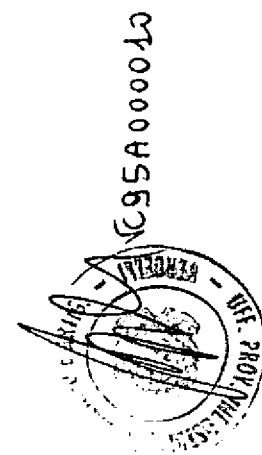


### Testo della descrizione

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di membrane per osmosi inversa e le membrane prodotte con tale procedimento. In particolare il campo della presente invenzione riguarda un procedimento particolarmente adatto per la formazione di membrane piane asimmetriche rispetto al piano che taglia la membrana a meta' del suo spessore. Il campo della presente invenzione riguarda inoltre membrane a base di polipiperazinammidi intendendosi con questo termine tutti i prodotti di policondensazione di piperazina o di piperazina alchilsostituita nell'anello, eventualmente in miscela con altre diammine, con anidridi o dicloruri di acidi dicarbossilici alifatici saturi o insaturi, aromatici o eterociclici, come ad esempio acido fumarico, acido mesaconico, acido adipico, acido ftalico, acido isoftalico, acidi ftalici sostituiti nel nucleo aromatico o acidi eterociclici derivati dal furano, tiofurano, piridina, tiofene e simili, sia da soli sia in miscela tra loro.

Uno scopo della presente invenzione è quello di migliorare quanto descritto nel brevetto italiano N°. 1.222.627 e domanda di brevetto italiano N°. 19995A/90, e relative estensioni estere, mediante la realizzazione di una membrana piana asimmetrica a base di polipiperazinammidi che presenti una velocità di produzione ed una resistenza meccanica superiore a quelle delle membrane attualmente esistenti, inoltre i moduli a membrana avvolta a spirale prodotti usando questa membrana sono caratterizzati da produttività e reiezione superiori a quelli preparati fuori dall'ambito della presente

*L. Cattini*



invenzione.

Membrane a base di polipiperazinammidi facenti parte del campo della presente invenzione sono ottenute con il seguente procedimento:

1. E' preparata una soluzione di polipiperazinammide in un solvente polare organico;
2. La soluzione ottenuta e' stesa su un supporto generalmente piano o tubolare, o e' estrusa in forma di fibra cava;
3. Il solvente e' evaporato parzialmente mediante un flusso di aria;
4. Gelificazione di detto corpo mediante passaggio in un bagno di coagulo;
5. Post-trattamento della membrana.

Le soluzioni di polipiperazinammide vengono ad esempio preparate in termoagitatori opportunamente predisposti in modo che la temperatura della soluzione non superi i 25 °C e non sia inferiore a 10 °C.

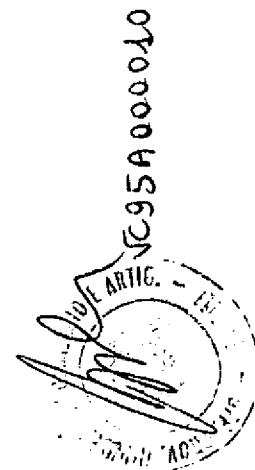
La fase di preparazione della soluzione comprende generalmente il caricamento del solvente originario, l'aggiunta graduale del polimero, l'agitazione. Il tempo di agitazione e' preferibilmente inferiore alle 10 ore.

La soluzione viene filtrata con una rete filtrante avente luce inferiore a 5 micron sotto battente di gas inerte. La soluzione filtrata e' lasciata degasare fino all'eliminazione delle bolle di gas in essa presenti.

Le operazioni di filtrazione e degasamento della soluzione sono molto importanti per la successiva preparazione di membrane con superficie omogenea, meccanicamente resistenti e stabili nel tempo.

Il polimero ha una viscosità intrinseca a 20 °C in tetracloroetano

*L. Catti*





una velocità' tale da realizzare numeri di Reynolds preferibilmente compresi tra 10 e 20. I numeri di Reynolds sono espressi da  $Re=cvd/u$ , dove  $v$  e' la velocità' relativa dell'aria rispetto al corpo piano di membrana nascente,  $c$  e' la densità',  $d$  il diametro equivalente,  $u$  e' la viscosità'.

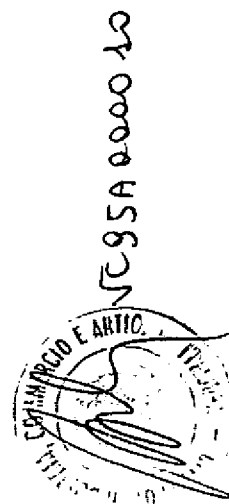
Dopo il percorso nella zona di evaporazione parziale la membrana nascente e' immersa in un bagno di coagulo dove si completa l'inversione di fase. Il bagno di coagulo contiene preferibilmente acqua demineralizzata a conducibilità' iniziale inferiore a  $20 \mu S/cm$  a  $20^\circ C$ . La temperatura del bagno di coagulo e' preferibilmente inferiore a  $15^\circ C$ , più' preferibilmente inferiore a  $5^\circ C$  e ancor più' preferibilmente inferiore a  $3^\circ C$ . Il tempo di immersione e' preferibilmente compreso tra 10 e 25 minuti.

Il solvente originario ancora presente nel corpo della membrana viene allontanato mediante un post-trattamento in continuo o non al processo precedentemente descritto che prevede l'immersione della membrana in una soluzione tampone a pH 4.5-4.9 per acido acetico per una durata superiore a 1 minuto e a una temperatura tra  $0^\circ C$  e  $40^\circ C$ .

La membrana ottenuta, escludendo lo spessore del supporto presenta uno spessore inferiore a 100 micron e preferibilmente superiore a 40 micron.

Quanto sopra rappresenta sommariamente il campo principale di utilizzazione industriale dell'invenzione, campo che non costituisce comunque limitazione nell'ambito della stessa, in quanto le membrane e il procedimento in oggetto, in particolare come in seguito descritti e rivendicati, possono essere vantaggiosamente impiegati in qualsiasi altro

*LeCati*



campo equivalente nel quale si preparino membrane per osmosi inversa tramite una fase di solubilizzazione e una di inversione di fase.

Sono note membrane di questo tipo ad esempio dal brevetto italiano No. 1.222.627 e domanda di brevetto italiano No. 19995A/90. Si e' tuttavia verificato in pratica che tali membrane, pur consentendo la preparazione industriale di moduli con reiezione media tra il 94 e il 96%, presenta tempi di produzione lunghi.

Scopo della presente invenzione e' quello di realizzare una membrana asimmetrica a base di polipiperazinammidi che possa essere economicamente prodotta in tempi relativamente brevi.

Un altro scopo della presente invenzione e' quello di migliorare le caratteristiche di reiezione dei moduli a spirale avvolta.

Un'altro scopo dell'invenzione e' quello di ridurre l'incidenza dei difetti sulla superficie della membrana.

Un'altro scopo della presente invenzione e' quello di garantire la preparazione di membrane del tutto esenti dalla presenza di cavità nel corpo della membrana che potrebbero comprometterne la resistenza meccanica.

Questi ed altri scopi sono raggiunti dalle membrane per osmosi inversa secondo la presente invenzione si caratterizzano per il fatto di essere ottenibili attraverso un controllo delle condizioni di evaporazione parziale del solvente con aria umida, che agisce estraendo una parte del solvente dalla membrana nascente prima dell'inversione di fase.

L'evaporazione parziale del solvente induce la formazione di un gradiente di

*L. Cattini*

VC 95A000010  
MILANO 10 MARZO 1995  
MILANO 10 MARZO 1995

concentrazione di polimero con il raggiungimento di concentrazioni molto elevate nella superficie a contatto con l'aria e di concentrazioni vicine a quelle della soluzione stesa, nella superficie a contatto con il supporto.

L'asimmetria di concentrazione indotta dall'evaporazione viene poi "congelata" dalla successiva coagulazione del polimero. Al momento del coagulo esisterà sulla superficie della membrana in formazione una concentrazione di polimero molto elevata e capace di garantire omogeneità e continuità alla parte selettiva e una sottostante concentrazione di polimero tale da garantire l'assenza di cavità al di sotto della superficie attiva.

Un'eccessiva o troppo lenta evaporazione del solvente riduce notevolmente la ripidità del gradiente una evaporazione di modesta entità o troppo rapida non riesce ad interessare l'intero spessore della membrana nascente.

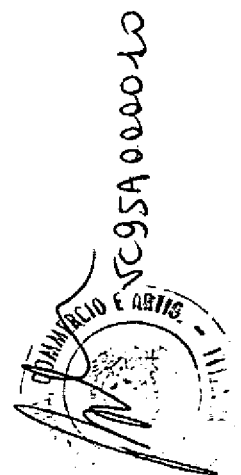
L'entità dell'evaporazione e la ripidità del gradiente sono controllati dal tempo di esposizione e dalla quantità, qualità, temperatura e velocità dell'aria a contatto con la superficie evaporante.

Un incremento di produttività si traduce in una riduzione dei tempi di evaporazione parziale.

Secondo la presente invenzione è possibile sorprendentemente ottenere membrane con caratteristiche di selettività e permeabilità costanti aumentando la produttività attraverso il solo controllo della velocità dell'aria immessa definite temperatura e umidità relativa.

La massimizzazione della velocità di produzione e delle proprietà di trasporto della membrana e l'assenza di cavità nel corpo della stessa, per la

*L. Catti*



particolare geometria della camera di evaporazione si ottengono mantenendo il prodotto del tempo di evaporazione (in sec) per la radice quadrata della velocità dell'aria sulla superficie evaporante (in m/sec) nell'intervallo 140-200 (m · sec)<sup>112</sup> e preferibilmente nell'intervallo 150-185 (m · sec)<sup>112</sup>.

Tale parametro denominato costante di evaporazione e definito con il simbolo  $K_e$  e' collegato alla quantità di solvente estratto e al profilo di concentrazione del polimero nella membrana nascente.

L'evaporazione parziale del solvente e' realizzata in una camera di evaporazione in cui viene immessa aria a temperatura compresa tra i 18 e i 25 °C preferibilmente a temperatura compresa tra i 20 e i 22 °C con umidità relativa compresa tra il 50 e il 90 % più preferibilmente tra il 70 e l'80 % a una velocità in relazione con il tempo di evaporazione secondo valori di  $K_e$  compresi tra 150 e 185 (m · sec)<sup>112</sup>.

Le membrane ottenute secondo l'invenzione sono utilizzabili per l'ottenimento dei moduli a spirale avvolta.

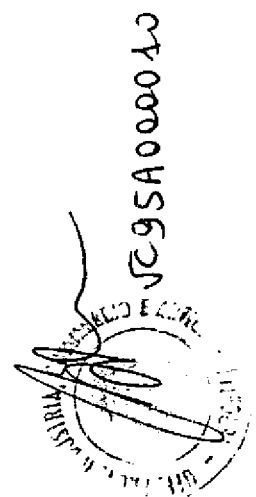
Alternativamente le membrane possono essere stese su un supporto tubolare in modo da formare membrane tubolari.

Alternativamente le membrane possono essere formate a forma di fibra cava, secondo sistemi di filatura per se noti.

#### ESEMPIO 1

6 kg di 2,5 trans dimetil piperazin tiofurazan poliammide (avente una viscosità intrinseca in acido formico di 2 dl/gr) vengono solubilizzati in 28.45 kg di acido formico a temperatura ambiente.

*L. Catti*



La soluzione e' agitata per 10 ore a 20 °C quindi filtrata su un filtro con porosità 5 µm e lasciata degasare.

La soluzione preparata con viscosità di 1600 Pa · s viene spalmata in un film di 170-230 µm su un supporto in non tessuto in poliestere alla velocità di 42 m/h e alla temperatura di 22.2 °C. L'umidità relativa nella zona di evaporazione parziale del solvente originario e' del 75 % la velocità dell'aria e' di 1,51 m/sec. Il tempo di evaporazione (TES) e' di 125 sec.

Il bagno di coagulo e' acqua caratterizzata da una conducibilità iniziale a 20°C pari a 20 µS/cm.

La temperatura del bagno e' di 1.3 °C e il tempo di permanenza nel bagno di 12 minuti.

La membrana prodotta viene immersa in una soluzione tampone per acido acetico 0.1 M a pH 4.9.

La membrana viene assemblata in moduli a spirale avvolta da 4x40 pollici.

I moduli, alimentati con una soluzione a 2000 ppm di NaCl, vengono caratterizzati alla pressione di 30 bar e alla temperatura di 25 °C presentano le seguenti caratteristiche medie: portata di permeato 370 l/h e reiezione 95.8 %.

## ESEMPIO 2

La soluzione preparata come nell'Esempio 1 viene stesa in un film di 170-230 µm su un supporto in non tessuto in poliestere alla velocità di 25 m/h e alla temperatura di 21-23 °C. L'umidità relativa nella zona di evaporazione parziale del solvente originario e' del 70 % la velocità dell'aria e' di 0.77

*l. cati*



m/sec. Il tempo di evaporazione (TES) e' di 210 sec. Condizioni di coagulo e post-trattamento sono equivalenti a quelle riportate nell' Esempio 1.

La membrana viene assemblata in moduli a spirale avvolta da 4x40 pollici.

I moduli, alimentati con una soluzione a 2000 ppm di NaCl, vengono caratterizzati alla pressione di 30 bar e alla temperatura di 25 °C sono caratterizzati da portata di permeato 400 l/h e reiezione 95.3 %.

### ESEMPIO 3

La soluzione preparata come nell' Esempio 1 viene stesa in un film di 170-230 µm su un supporto in non tessuto in poliestere alla velocità di 25 m/h e alla temperatura di 21-23 °C. L'umidità' relativa nella zona di evaporazione parziale del solvente originario e' del 70-78 % la velocità' dell'aria e' di 1.02 m/sec. Il tempo di evaporazione (TES) e' di 175 sec. Condizioni di coagulo e post-trattamento sono equivalenti a quelle riportate nell' Esempio 1.

La membrana viene ssemblata in moduli a spirale avvolta da 4x40 “.

I moduli, alimentati con una soluzione a 2000 ppm di NaCl, vengono caratterizzati alla pressione di 30 bar e alla temperatura di 25 °C e sono caratterizzati da portata di permeato 470/h e reiezione 94.3 %.

Esempio	Velocità aria	TES	$K_e$	Produttività	portata permeato	reiezione del
N°.	m/sec	sec	(m <sup>3</sup> sec) <sup>1/2</sup>	membrana, m/h	del modulo, l/h	modulo, %
1	1,51	125	154	42	370	95,8
2	0,77	210	184	25	400	95,3
3	1,02	175	177	30	470	94,3

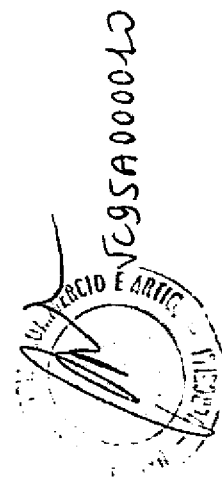
*l. Catini*



Si è pertanto verificato che secondo l'invenzione è possibile ottenere membrane asimmetriche in polipiperazinammide che permettono la preparazione di moduli a membrana avvolta a spirale caratterizzati da portata di permeato e reiezione più alte e da una produttività (metri di membrana prodotti per unità di tempo) più alta rispetto alle membrane prodotte con metodi che non ricadono nell'ambito di questa invenzione..

Data: 1 dicembre 1995

Firma: Luigi Coltin



## Rivendicazioni

1. Membrane per osmosi inversa a base di polipiperazinammide ottenibili attraverso l'introduzione di uno stadio di evaporazione controllato dalla velocità del gas di trasporto del solvente presente nella membrana nascente all'atto della stesura.
- 2 Membrane per osmosi inversa in cui la velocità del gas di trasporto del solvente presente nella membrana nascente all'atto della stesura è regolato mediante il coefficiente  $K_e$ .
3. Membrane secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui detto coefficiente  $K_e$  è compreso tra 90 e 120( $m \cdot sec$ )<sup>112</sup> e preferibilmente tra 95 e 115 ( $m \cdot sec$ )<sup>112</sup>.
4. Membrana per osmosi inversa secondo le rivendicazioni 1, 2, e 3 in cui la temperatura dell'aria immessa sulla membrana nascente è compresa tra 18 °C e 25 °C e preferibilmente tra 20 °C e 22 °C.
5. Membrana per osmosi inversa secondo le rivendicazioni 1, 2, 3, e 4 in cui l'umidità relativa dell'aria immessa sulla membrana nascente è compresa tra 50 % e 90 % e preferibilmente tra 70 % e 80 %.
6. Moduli a membrana avvolta a spirale comprendenti le membrane secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.
7. Fibre cave formate da membrane secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.
8. Membrane tubolari formate da membrane secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti.
9. Procedimento per la preparazione di membrane a base di

*Scattini*



poliperazinammide comprendente le seguenti fasi:

- 9.1. E' preparata una soluzione di polipiperazinammide in un solvente polare organico;
- 9.2. La soluzione ottenuta e' stesa su un supporto generalmente piano o tubolare, o e' estrusa in forma di fibra cava;
- 9.3. Il solvente e' fatto evaporare parzialmente sotto l'azione di un flusso di aria;
- 9.4. Gelificazione di detto corpo mediante passaggio in un bagno di coagulo;
- 9.5. Post-trattamento della membrana.

Data: 1 dicembre 1995

Firma: Luigi Catti

