



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 979 238**

⑮ Int. Cl.:

B01D 69/02 (2006.01) **B01D 71/40** (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
B01D 71/32 (2006.01)
B01D 71/80 (2006.01)
C08F 220/24 (2006.01)
C08F 220/38 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2017 PCT/US2017/057517**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **11.05.2018 WO18085057**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2017 E 17867365 (3)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024 EP 3535049**

⑮ Título: **Fabricación de membranas de filtración**

⑩ Prioridad:

02.11.2016 US 201662416340 P

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.09.2024

⑮ Titular/es:

**TRUSTEES OF TUFTS COLLEGE (100.0%)
Ballou Hall
Medford, MA 02155, US**

⑮ Inventor/es:

**BENGANI-LUTZ, PRITY y
ASATEKIN, ALEXIOU**

⑮ Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 979 238 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

Fabricación de membranas de filtración

Antecedentes

Las membranas de filtración siguen recibiendo gran atención por su amplio uso en la purificación y separación en las industrias alimentaria, láctea, de bebidas y farmacéutica.

Las membranas con alto flujo (es decir, alta permeabilidad) y alta selectividad son deseadas para separaciones por membrana energéticamente eficientes. Los métodos existentes para mejorar el flujo de las membranas incluyen el injerto y la mezcla. Estos métodos requieren largas etapas de fabricación o de procesamiento posterior, conducen a la pérdida de selectividad, o sólo proporcionan determinados tipos de membrana (por ejemplo, membranas porosas de ultrafiltración y microfiltración), restringiendo así su uso en la fabricación de membranas de filtración con capas selectivas densas.

Existe la necesidad de un nuevo método de preparación de membranas de filtración altamente permeables y selectivas.

P. Bengani et al., Journal of Membrane Science, 493, (2015), 755-765 divulga materiales de membrana que derivan su permeabilidad, selectividad basada en el tamaño y resistencia al ensuciamiento del autoensamblaje de copolímeros aleatorios anfílicos que contienen zwitteriones. Los autores divulgan que los grupos zwitteriónicos resisten fuertemente el ensuciamiento macromolecular debido a su alta afinidad con el agua, y se autoensamblan en grupos de tipo canal de 0.6-2 nm de tamaño y que estos copolímeros se autoensamblan en nanodominiós bicontinuos.

Z. Yi et al., Polymer, 55, (2014), 2688-2696 divulgan una serie de disolventes verdes que constituidos con líquidos iónicos (ILs) y dimetilacetamida (DMAc) fueron desarrollados como buenos disolventes para copolímeros zwitteriónicos, y se estudiaron las disoluciones de copolímeros anfílicos que llevan carboxilbetaína y sulfonatobetaína en estos nuevos disolventes. Los autores determinaron que los IL habituales, tales como el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[BMIM]BF_4$), hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[BMIM]PF_6$) y muchos otros eran todos ellos codisolventes eficaces para el copolímero zwitteriónico con grupos carboxilbetaína y el 1-metilimidazolio trifluorometanosulfónico ($[MIM]CF_3SO_3$) es un codisolvente eficaz para el copolímero que lleva unidades sulfonatobetaína.

El documento WO2015070004 divulga un copolímero estadístico que incluye unidades de repetición zwitteriónicas y unidades de repetición hidrofóbicas y una membrana de filtración que contiene una capa selectiva formada por el copolímero estadístico. También se divulgan métodos de preparación de la membrana de filtración descrita anteriormente.

Sumario

Para satisfacer esta necesidad, en el presente documento se divulga un método de preparación de una membrana de filtración.

El método de la presente invención se describe en la reivindicación 1.

Por lo general, el no disolvente es metanol, etanol, isopropanol, butanol, acetona, agua o una combinación de los mismos.

El método descrito anteriormente puede incluir además una etapa de recocido después de la etapa de inmersión, es decir, la etapa (iv), en la que la membrana de filtración obtenida de esta forma se recuece en un baño de agua a 50 °C o más (por ejemplo, 70 °C y 90 °C).

La membrana preparada por el procedimiento reivindicado tiene un tamaño de poro efectivo de 0.5 a 5 nm (por ejemplo, de 0.6 a 3 nm y de 0.8 a 2 nm) y una permeancia al agua de $10 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ o superior (por ejemplo, $20 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ o superior y $30 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ o superior).

Las membranas preparadas por el procedimiento reivindicado pueden utilizarse en un procedimiento de filtrado de un líquido.

El procedimiento incluye las siguientes etapas: proporcionar una membrana de filtración preparada por el método descrito anteriormente, dirigir un líquido a través de la membrana de filtración, primero a través de la capa selectiva polimérica y después a través de la capa de soporte; y, finalmente, recoger el líquido que permea a través de la membrana de filtración.

Los detalles de la invención se exponen en la siguiente descripción. Otras características, objetos, y ventajas de la invención serán evidentes de los siguientes dibujos y la descripción detallada de varias realizaciones, y también de las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

De los ejemplos, las membranas IL20 e IL20_b entran dentro del alcance de las reivindicaciones.

La figura 1 es una representación esquemática de imágenes SEM transversales de membranas. De izquierda a derecha: Imágenes SEM transversales de la membrana base PVDF 400R sin recubrimiento (muestra 2-5) y de tres membranas P40 modificadas preparadas utilizando diferentes cantidades de codisolvente líquido iónico: IL2 (muestra 2-1), IL5 (muestra 2-2) e IL20 (muestra 2-3). Todas las muestras presentan recubrimientos densos. La muestra 2-1 con un 2 % de codisolvente líquido iónico muestra un recubrimiento denso de aproximadamente 1 μ m. La muestra 2-2 con un 5 % de codisolvente líquido iónico muestra un recubrimiento denso de aproximadamente 0.7 μ m. La muestra 2-3 con un 20 % de codisolvente líquido iónico muestra un recubrimiento denso de aproximadamente 2.5 μ m.

La figura 2 es una representación esquemática de una imagen FESEM transversal de la membrana TL20 (muestra 2-3) que muestra un recubrimiento denso de copolímero.

La figura 3 es una representación esquemática del rechazo de moléculas cargadas y neutras de diferentes diámetros moleculares calculados por la membrana P40 pura y la membrana P40 modificada, IL20. Ambas membranas presentaron una selectividad con un tamaño de corte de aproximadamente 0.8-1 nm.

La figura 4 es una representación esquemática de imágenes SEM de membranas IL20 preparadas utilizando diferentes tiempos de evaporación del disolvente durante la formación de la membrana. De izquierda a derecha: IL20_b, membrana secada durante 20 segundos (muestra 3-1); IL20_c, membrana secada durante 2 minutos (muestra 3-2); IL20_d, membrana secada durante 10 minutos (muestra 3-3); e IL20_e, membrana secada durante 20 minutos (muestra 3-4). Todas las muestras presentan recubrimientos densos de 1-6 μ m de espesor.

La figura 5 es una representación esquemática de los espectros FTIR de muestras secadas al aire de P40 pura (muestra 2-4, arriba) y membrana IL20 (muestra 2-3, abajo). No se observa ningún cambio significativo en la estructura o morfología de la membrana. Los espectros muestran que la capa de copolímero de las membranas IL20 está intacta.

25 Descripción detallada

En el presente documento, en primer lugar, se divulga en detalle un método de preparación de una membrana de filtración que tiene un flujo y una selectividad elevados.

Los estudios sobre el copolímero en bloque (BCP) muestran que el ajuste de una solución de moldeado de copolímero mediante determinados métodos, incluyendo la variación de las composiciones de copolímero (por ejemplo, estructuras de monómero y proporciones de monómero), el uso de aditivos (por ejemplo, homopolímeros y sales metálicas) y la mezcla de disolventes (por ejemplo, metanol e isopropanol), puede cambiar el comportamiento del copolímero y mejorar el rendimiento de la membrana.

El autoensamblaje de BCP se limita por lo general a tamaños de dominio de 1.0-100 nm. Véase Park et al., Polymer, 2003, 44, 6725-6760. El tamaño de dominio más pequeño registrado hasta la fecha es de unos 3 nm, que sigue siendo significativamente mayor que el necesario para membranas con corte de peso molecular (MWCO) inferior a 5000 g/mol. Véase Park et al., Science, 2009, 323, 1030-1033.

Se ha informado de que los copolímeros aleatorios, es decir, los copolímeros estadísticos, sirven como capas selectivas de membranas con tamaños de poro de aproximadamente 1 nm. Véase Bengani et al., Journal of Membrane Science, 2015, 493, 755-765. Las membranas con tamaños de poro de aproximadamente 1 nm son muy útiles para la separación y purificación de moléculas pequeñas en las industrias biotecnológica, bioquímica, alimentaria, de bebidas y de aguas residuales.

No se ha informado de estudios sobre el uso de codisolventes, por ejemplo, un líquido iónico, en soluciones de moldeado durante la formación de la membrana de copolímeros aleatorios y cómo afectan al rendimiento de la membrana.

45 La solución de copolímero formada de esta manera puede recubrirse sobre una capa de soporte poroso utilizando cualquiera de los métodos conocidos en la materia (por ejemplo, recubrimiento con cuchilla Doctor, recubrimiento por pulverización y recubrimiento por inmersión).

El método divulgado antes mejora eficazmente el flujo y la permeabilidad de las membranas alterando las etapas de fabricación de las membranas con los mismos materiales poliméricos sin sacrificar la selectividad y sin agregar nuevas etapas.

En el presente documento, también se divultan en detalle las membranas de filtración preparadas por el método descrito anteriormente.

Las membranas preparadas por el método descrito anteriormente presentan inesperadamente permeancias de 30 Lm²h⁻¹bar⁻¹ o superiores, que tienen un orden de magnitud superior a las de las membranas preparadas sin utilizar codisolventes. Además, las membranas preparadas de esta manera presentan también una distribución estrecha del tamaño de poro, conservando al mismo tiempo la selectividad con un tamaño de poro efectivo de 5 1-2 nm o un MWCO de 1000-5000 Da, como se demostró filtrando tintes cargados negativamente y neutros. Además, estas membranas presentan una baja retención de sales, por ejemplo, de sulfato de magnesio (MgSO₄), en un intervalo del 0.20 %. El rendimiento de estas membranas depende de la composición del copolímero, el tipo y la cantidad de codisolvente, por ejemplo, líquido iónico, y las condiciones de fabricación de la membrana (por ejemplo, no disolvente y tiempo de secado). Las membranas preparadas por el 10 procedimiento reivindicado pueden utilizarse en un procedimiento de filtrado de un líquido.

Como se ha señalado anteriormente, el procedimiento incluye tres etapas: (i) proporcionar una membrana de filtración preparada por el método descrito anteriormente, (ii) dirigir un líquido a través de la membrana de filtración, primero a través de la capa selectiva polimérica y luego a través de la capa de soporte; y (iii) recoger el líquido que permea a través de la membrana de filtración.

15 Ejemplos de una aplicación del procedimiento de filtrado incluyen, pero no se limitan a, la separación de una mezcla de dos colorantes o solutos de cargas similares pero diferentes tamaños, la separación de dos moléculas orgánicas solubles en agua que tienen diferentes tamaños, la separación de una mezcla de monómeros y oligómeros disueltos en agua, la separación de una mezcla de péptidos, nutracéuticos, 20 antioxidantes y otras moléculas pequeñas disueltas en agua, el tratamiento de aguas residuales, el tratamiento de fuentes naturales de agua (por ejemplo, aguas superficiales y subterráneas) y eliminación de iones del agua.

Sin más detalles, se cree que un experto en la materia puede, basándose en la descripción anterior, utilizar la 25 presente invención en toda su extensión. Por lo tanto, los siguientes ejemplos específicos deben interpretarse como meramente ilustrativos y no limitativos del resto de la divulgación en modo alguno.

Ejemplo 1: Preparación de un copolímero estadístico Poli(metacrilato de trifluoroetilo-metacrilato de sulfobetaína aleatorio) (PTFEMA-r-SBMA o P40)

En este ejemplo, se sintetizó un copolímero estadístico siguiendo el protocolo descrito en Bengani et al., Journal of Membrane Science, 2015, 493, 755-765.

Más concretamente, se hizo pasar metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo (TFEMA, Sigma Aldrich) a través de una 30 columna de alúmina activada básica (VWR) para eliminar el inhibidor. El metacrilato de sulfobetaína (SBMA; 5 g, 17.9 mmol) se disolvió en dimetilsulfóxido (DMSO, 100 ml) en un matraz de fondo redondo mientras se agitaba a 350 rpm. Se agregaron al matraz TFEMA (5 g, 29.7 mmol) y un iniciador térmico azobisisobutironitrilo (AIBN, 0.01 g, Sigma Aldrich). El matraz se selló con un septo de goma y se hizo burbujejar nitrógeno a través de su contenido durante 20 minutos para purgar el oxígeno disuelto. A continuación, se colocó el matraz en un baño de aceite a 70 °C mientras se agitaba a 350 rpm. Después de al menos 16 horas, se agregaron 0.5 g de 35 4-metoxifeno (MEHQ) para terminar la reacción. La mezcla de reacción se precipitó en una mezcla 50:50 de etanol y hexano. El producto se filtró al vacío y el disolvente restante y los monómeros se extrajeron agitando el polímero en dos nuevas porciones de metanol durante varias horas, seguido de secado en estufa de vacío durante la noche a 50 °C para obtener el copolímero PTFEMA-r-SBMA. La composición de este copolímero 40 blanco se calculó a partir del espectro ¹H-RMN, utilizando la proporción entre los protones totales del esqueleto (0.5-2 ppm) y los protones de SBMA (2-3.5 ppm). Se determinó que el copolímero obtenido de esta forma contenía un 36 % en peso de SBMA.

De los ejemplos, las membranas IL20 e IL20_b entran en el alcance de las reivindicaciones.

Ejemplo 2: Preparación de membranas de copolímero P40 modificadas utilizando diferentes cantidades de líquidos iónicos

45 En este ejemplo, se prepararon varias membranas utilizando el copolímero descrito en el ejemplo 1 en presencia o ausencia de un líquido iónico como sigue.

Más concretamente, se disolvió nitrato de etilamonio líquido iónico (EAN, Iolitec) en trifluoroetanol. El copolímero (1 g) se disolvió en 9 mL de contenido total de disolvente (líquido iónico y trifluoroetanol) de modo que la concentración de copolímero se mantuvo constante al 10 % (p/v) para formar soluciones de copolímero. 50 Las soluciones de P40, IL2, IL5 e IL20 se prepararon mezclando 0 mL, 0.2 mL, 0.5 mL y 2 mL del líquido iónico en 9 mL, 8.8 mL, 8.5 mL y 7 mL de trifluoroetanol, respectivamente, y disolviendo 1 g de copolímero en cada una. Las soluciones de copolímero se agitaron durante al menos dos horas a aproximadamente 50 °C para preparar una solución de moldeado de copolímero al 10 % (p/v). Cada una de las soluciones de moldeado de copolímero se pasó por un filtro de jeringa de 0.45 µm (Whatman) y se desgasificó en un horno de vacío durante 55 al menos 2 horas. Las membranas se prepararon recubriendo una fina capa de solución de moldeado de copolímero sobre una membrana comercial de ultrafiltración (UF) utilizando una separación de cuchilla Doctor de 25 µm. Como membrana de base se utilizó una membrana de ultrafiltración de fluoruro de polivinilideno (PVDF) 400R, adquirida a Nanostone Water (Eden Prairie, MN). Tras el recubrimiento, la membrana se

sumergió en isopropanol, es decir, un baño polar no disolvente, durante 20 minutos, seguido de la inmersión en un baño de agua durante al menos una noche. Al ser soluble en agua, el líquido iónico se eliminó eficazmente en el baño de agua, y las membranas se trasladaron a otro baño de agua para su almacenamiento.

5 El espesor y la morfología de la película se determinaron examinando secciones transversales de las membranas fracturadas por congelación utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Véase la figura 1.

10 En esta figura se muestran, de izquierda a derecha, imágenes SEM de la membrana base de PVDF 400R sin recubrimiento y de tres membranas P40 modificadas preparadas utilizando líquidos iónicos: IL2, IL5 e IL20, todas con el mismo aumento. En comparación con la imagen SEM de la membrana base de PVDF 400R, la imagen SEM de IL2, IL5 e IL20 muestra una capa de recubrimiento densa (es decir, sin poros grandes ni macrohuecos) con un espesor de aproximadamente 0.5-3 μm formada utilizando una separación de cuchilla Doctor de 25 μm . El espesor del recubrimiento varía entre 0.5-3 μm dependiendo de la cantidad de líquido iónico en la solución de moldeado de copolímero para un tamaño determinado de la separación de cuchilla Doctor.

15 15 La morfología de la película de la membrana IL20 (muestra 2-3) se caracterizó adicionalmente examinando la sección transversal de la membrana fracturada por congelación utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). Véase la figura 2. La FESEM de la IL20 muestra que se formó una capa de recubrimiento densa.

20 **Ejemplo 3: Permeabilidad al agua de membranas de copolímero P40 modificado preparadas utilizando diferentes cantidades de líquidos iónicos.**

En este ejemplo, los flujos de agua pura a través de las membranas descritas en el ejemplo 2 se midieron como sigue.

25 Este estudio se realizó utilizando una celda de filtración de punto muerto agitada Amicon 8010 (Millipore) con un volumen de celda de 10 mL y un área efectiva de filtración de membrana de 4.1 cm^2 . La celda se agitó continuamente y la prueba se realizó a 10 psi (0.7 bar). Tras un periodo de estabilización de al menos una hora, se recogieron muestras de permeado a intervalos regulares. El peso del permeado se midió con una balanza Scout Pro SP401 conectada a un ordenador portátil Dell, que realiza automáticamente mediciones cada 30 segundos utilizando el software TWedge 2.4 (TEC-IT, Austria). El flujo se calcula dividiendo el volumen de permeado por el área de filtración y el tiempo del experimento. La permeancia del agua pura se obtiene 30 normalizando el valor del flujo por la presión (véase la tabla 1).

En la tabla 1 se muestra la permeancia al agua y la permeabilidad de la membrana P40 pura y de las membranas de copolímero P40 modificadas preparadas utilizando diferentes cantidades de líquidos iónicos durante la formación de la membrana. El estudio se realizó tanto en la membrana P40 pura (muestra 2-4) como en tres membranas P40 modificadas, es decir, IL2 (muestra 2-1), IL5 (muestra 2-2) e IL20 (muestra 2-3).

35 35 Se observó que la permeancia de la membrana P40 pura era de $6.1 + 1 \text{ L/m}^2\text{h.bar}$, mientras que la de la membrana P40 modificada, IL20 resultó ser inesperadamente superior a $50 + 2 \text{ L/m}^2\text{h.bar}$, es decir, un orden de magnitud superior en comparación con la membrana P40 pura. La permeabilidad de la membrana P40 pura fue de $6.4 + 1 \text{ L}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2 \text{ h.bar}$, mientras que la permeabilidad de la membrana IL20 fue superior a $125 \pm 5 \text{ L}\cdot\mu\text{m}/\text{m}^2 \text{ h.bar}$, es decir, dos órdenes de magnitud superior a la de la membrana P40 pura, a pesar de su recubrimiento más grueso. Las permeabilidades de la membrana IL20 eran muy superiores a las de las membranas comerciales de nanofiltración (NF) a pesar de los recubrimientos más gruesos. La membrana IL20 probada tenía recubrimientos que eran siempre $> 2.5 \mu\text{m}$ de espesor. En comparación, las membranas NF comerciales tienen capas selectivas tan finas como $< 0.1 \mu\text{m}$. La permeabilidad de la membrana base PVDF400R es de $200 + 20 \text{ L/m}^2\text{h.bar}$.

45 45 Se observó que las permeancias de las membranas IL2 e IL5 eran de $0.7 \pm 0.2 \text{ L/m}^2\text{h.bar}$ y $1.7 \pm 0.7 \text{ L/m}^2\text{h.bar}$, respectivamente, es decir, algo inferiores a las permeancias de la membrana P40 pura preparada sin ningún codisolvente, aunque el espesor del recubrimiento era similar o incluso ligeramente inferior para la membrana IL5. Esto indica que, para la membrana particular descrita en el ejemplo 2, un contenido demasiado bajo de líquido iónico ($\leq 5\%$) dio lugar a un aumento nulo o a una disminución de la permeabilidad al agua a través de la capa de copolímero. Los recubrimientos preparados con un contenido de líquido iónico del 50 % en la solución de moldeado dieron lugar a una integridad deficiente del recubrimiento en el agua. Esto indica que el aumento de la permeabilidad de la membrana se produjo para un intervalo específico de concentración de líquido iónico (es decir, volumen de líquido iónico en la solución de moldeado) para una composición de copolímero determinada (es decir, proporción de unidades de repetición zwitteriónicas e hidrofóbicas en el copolímero).

55 Tabla 1. Permeancia al agua y permeabilidad de las membranas de copolímero P40 pura y P40 modificada preparadas utilizando diferentes cantidades de codisolventes líquidos iónicos durante la formación de la membrana

Membrana	Copolímero (% p/v)	Contenido de líquido iónico (% v/v)	Permeancia (L/m ² h.bar)	Permeabilidad (L.μm/m ² h.bar)
P40 Pura	10	0	6.1 ± 1	6.4 ± 1
IL2	10	2	0.7 ± 0.2	0.8 ± 0.2
IL5	10	5	1.7 ± 0.7	1.2 ± 0.2
IL20	10	20	50 ± 2	125 ± 2

Ejemplo 4: Rechazo de colorantes de la membrana P40 y de la membrana de copolímero P40 modificada, IL20

En este ejemplo, se utilizaron solutos cargados negativamente y neutros (colorantes y vitaminas) para identificar el tamaño de poro efectivo o el tamaño de corte de las membranas preparadas como se describe en el ejemplo 2.

Se utilizaron estos solutos porque son rígidos y sus concentraciones pueden medirse fácilmente y con precisión mediante espectroscopia UV-Vis. Los experimentos de rechazo de solutos se llevaron a cabo en una celda de filtración sin salida agitada Amicon 8010 (Millipore) con un volumen de celda de 10 mL y un área de filtración efectiva de 4.1 cm². Para tener en cuenta las diferencias en las permeancias de la membrana P40 y la membrana P40 modificada, IL20, los estudios se realizaron con un flujo de agua inicial constante de 6.1 L.m⁻².hr⁻¹ (equivalente al flujo inicial de la membrana P40) ajustando la presión de alimentación. Esta presión se mantuvo constante durante todo el experimento aunque el flujo de la membrana disminuyera al introducir el soluto. La celda se agitó continuamente para minimizar los efectos de la polarización de la concentración. Despues de hacer pasar agua pura por la membrana durante al menos una hora, se vació la celda y se llenó con una solución acuosa de 100 mg/L del soluto de la sonda. Tras desechar el primer 1 ml, se recogió la siguiente muestra de 1 ml para analizarla por espectrofotometría UV-Visible. La celda se enjuagó varias veces con agua desionizada. El agua desionizada se filtró a través de la membrana hasta que el permeado fue claro antes de cambiar a un nuevo soluto de sonda. La figura 3 muestra la retención de diversos solutos con carga negativa y neutra por la membrana P40 pura (muestras 2-4) y la membrana IL20 (muestras 2-3) mencionadas en Los ejemplos 2 y 3.

En la tabla 2 se muestran el tamaño molecular y la carga de los solutos utilizados para probar el tamaño efectivo de corte de la membrana, y sus rechazos por la membrana P40 pura y la membrana IL20.

Tabla 2. Tamaño molecular y carga de los solutos utilizados en la prueba del tamaño efectivo de corte de la membrana, y su rechazo por las membranas descritas en el EJEMPLO 4

Nombre del soluto	Diámetro molecular calculado (nm)	Carga neta	Rechazo de solutos (%)	
			P40	IL20
Vitamina B12	1.3	0	96	95
Azul Brillante R	1.108	-1	100	99.9
Rojo directo 80	1.073	-6	100	99
Chicago Sky Blue 6B	0.879	-4	99	96
Riboflavina	0.849	0	90	88
Azul ácido 45	0.841	-2	95	82
Naranja etílica	0.823	-1	71	25
Naranja Metílica	0.794	-1	39	18
Piridoxina	0.719	0	32	15

El diámetro del soluto mostrado en la tabla 2 anterior se calculó basándose en los valores de volumen molecular obtenidos mediante el software Molecular Modeling Pro de ChemSW, utilizando el volumen molecular calculado y ajustando una esfera de volumen coincidente a este valor. Basándose en la filtración de estos solutos aniónicos y neutros, se comprobó que el tamaño de corte de las membranas preparadas utilizando el codisolvente líquido iónico estaba entre 0.8 nm y 1 nm y los rechazos de estos solutos estaban relacionados directamente con el tamaño molecular del soluto más que con su carga, como se muestra en la tabla 2.

Esencialmente no se observó ningún cambio medible en el tamaño de los poros entre la membrana P40 pura y la membrana P40 modificada, IL20. Se observó que la membrana IL20 presentaba inesperadamente una distribución estrecha del tamaño de los poros, lo que es especialmente difícil de conseguir con membranas de este intervalo de tamaño de poros. Y lo que es más importante, utilizando un líquido iónico como codisolvente en la solución de moldeado del copolímero, el flujo se multiplicó inesperadamente por diez manteniendo la selectividad. De esta manera, este método de fabricación de membranas es muy valioso, ya que se conocen pocos métodos para mejorar el flujo de las membranas sin sacrificar el tamaño de los poros.

De las membranas preparadas con diferentes cantidades de codisolventes líquidos iónicos, la membrana IL20 tuvo la mayor permeabilidad de la capa selectiva, lo que resultó en un aumento de diez veces en la permeancia en comparación con la membrana P40 pura, manteniendo al mismo tiempo la selectividad. En esta fase del cribado, se eligió la membrana IL20 como la mejor opción para las pruebas posteriores.

Ejemplo 5: Rechazo de sales por membranas de copolímero P40 modificadas preparadas utilizando diferentes cantidades de codisolvente líquido iónico

En este ejemplo, las membranas preparadas como se describe en el ejemplo 2 se utilizaron en estudios de retención para determinar sus propiedades de retención de sales de la siguiente manera.

Los estudios de retención se realizaron en una celda de filtración de punto muerto agitada Amicon 8010 (Millipore; un dispositivo de filtración con determinada capacidad) con un volumen de celda de 10 mL y un área de filtración efectiva de 4.1 cm². Debido a las diferentes permeancias de membrana de la membrana P40 y la membrana P40 modificada, IL20, la prueba se realizó en condiciones de flujo inicial constante. La celda se agitó continuamente para minimizar los efectos de polarización de la concentración. Después de hacer pasar agua pura por la membrana durante al menos una hora, se vació la celda y se llenó con una solución de 200 mg/L de sulfato de magnesio (MgSO₄, Aldrich). Tras un período inicial de equilibrio, se recogió un filtrado para analizarlo con una sonda de conductividad estándar. La celda se enjuagó varias veces con agua y se hizo pasar agua pura por la membrana antes de cambiar a otra solución de alimentación.

Se descubrió que la retención de sal MgSO₄ era del 17.4 % utilizando la membrana P40 pura e, inesperadamente, inferior al 10 % utilizando las membranas P40 modificadas (IL2, IL5 e IL20).

Ejemplo 6: Formación de membranas de copolímero P40 modificadas (IL20) utilizando diferentes tiempos de evaporación del disolvente durante la formación de la membrana.

En este ejemplo, se prepararon varias membranas utilizando la solución de moldeado IL20 como se indica a continuación.

Las soluciones de IL20 se prepararon mezclando 2 ml de líquido iónico (nitrato de etilamonio) en 7 mL de trifluoroetanol y disolviendo en este 1 g de copolímero P40. Las soluciones de copolímero se agitaron durante al menos dos horas a aproximadamente 50 °C para preparar una solución de moldeado de copolímero al 10 % (p/v). La solución de moldeado de copolímero se pasó a través de un filtro de jeringa de 0.45 micrómetros (Whatman) y se desgasificó en un horno de vacío durante al menos 2 horas. Las membranas se prepararon recubriendo una fina capa de solución de moldeado de copolímero sobre una membrana comercial de ultrafiltración (UF) utilizando una cuchilla Doctor de 25 µm de separación. Se utilizó como membrana base la membrana de ultrafiltración PVDF 400R, adquirida a Nanostone Water (Eden Prairie, MN). Tras el recubrimiento, la membrana se secó al aire durante diferentes períodos de tiempo antes de sumergirla en un baño de agua al menos durante toda la noche. Los tiempos de secado seleccionados oscilaron entre unos pocos segundos y 20 minutos. Las membranas compuestas de película fina IL20_b, IL20_c, IL20_d, IL20_e se prepararon mediante tiempos de evaporación del disolvente de 20 segundos, 2 minutos, 10 minutos y 20 minutos, respectivamente. Al ser soluble en agua, el aditivo líquido iónico se elimina eficazmente en el baño de agua, y las membranas se trasladaron a otro baño de agua para su almacenamiento.

El espesor y la morfología de la película se determinaron examinando secciones transversales de las membranas fracturadas por congelación utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM). Véase la figura 4.

Se obtuvieron imágenes SEM de cuatro membranas formadas a partir de una solución de copolímero IL20 utilizando diferentes tiempos de secado durante la formación de la membrana IL20_b, IL20_c, IL20_d, IL20_e, todas con el mismo aumento. De izquierda a derecha, en la figura 4 se muestran IL20_b, membrana secada durante 20 segundos (muestra 3-1); IL20_c, membrana secada durante 2 minutos (muestra 3-2); IL20_d, membrana secada durante 10 minutos (muestra 3-3); e IL20_e, membrana secada durante 20 minutos (muestra 3-4). Las imágenes SEM de las cuatro membranas muestran una capa de recubrimiento densa (es decir, sin poros grandes ni macrohuecos). El espesor del recubrimiento varía entre 1 µm y 6 µm en función del tiempo de secado durante la formación de la membrana para un tamaño determinado de la separación de cuchilla Doctor.

Ejemplo 7: Permeabilidad al agua de la membrana de copolímero P40 modificado IL20 preparada utilizando diferentes tiempos de evaporación del disolvente durante la formación de la membrana.

En este ejemplo, los flujos de agua pura a través de las membranas descritas en los ejemplos 2 y 6 se midieron utilizando una celda de filtración sin salida agitada Amicon 8010 (Millipore) con un volumen de celda de 10 mL y un área efectiva de filtración de la membrana de 4.1 cm² como se indica a continuación.

La celda se agitó continuamente y la prueba se realizó a 10 psi (0.7 bar). Tras un periodo de estabilización de al menos una hora, se recogieron muestras de permeado a intervalos regulares. El peso del permeado se midió con una balanza Scout Pro SP401 conectada a un ordenador portátil Dell, que realiza automáticamente mediciones cada 30 segundos utilizando el software TWedge 2.4 (TEC-IT, Austria). El flujo se calcula dividiendo el volumen de permeado por el área de filtración y el tiempo del experimento. La permeancia del agua pura se obtiene normalizando el valor del flujo por la presión (véase la tabla 3).

En la tabla 3 se muestran la permeancia al agua y la permeabilidad de las membranas preparadas con soluciones de moldeado de copolímero IL20 utilizando diferentes métodos de fabricación de membranas. El estudio se realizó sobre membranas IL20 preparadas utilizando diferentes tiempos de secado durante la formación de la membrana (muestras 3-1, 3-2, 3-3 y 3-4) y aquella, preparada sin secado pero por inmersión directa en un baño sin disolvente (muestra 2-3).

Se observó que las permeancias de las membranas IL20_c, IL20_d, IL20_e preparadas utilizando diversos tiempos de secado de al menos 2 minutos durante la formación de la membrana (muestras 3-2, 3-3 y 3-4; Tabla 3) eran mucho menores que las permeancias de la IL20. La permeancia de la membrana IL20_b preparada con un tiempo de secado corto de 20 segundos durante la formación de la membrana (muestra 3-1, Tabla 3) mostró inesperadamente permeancias que tenían un orden de magnitud superiores a la membrana P40 pura, y similares a la membrana IL20 preparada por inmersión sin disolvente (muestra 2-3, Tabla 3). Esto indica que los tiempos de secado rápidos (20 segundos) o la inmersión en isopropanol durante la formación de la membrana dieron lugar inesperadamente a membranas con permeancias elevadas, muy superiores a las membranas de nanofiltración (NF) comerciales a pesar de los recubrimientos más gruesos. Las membranas IL20 ensayadas tenían siempre recubrimientos de un espesor superior a 1 µm. En comparación, las membranas NF comerciales tienen capas selectivas tan finas como < 0.1 µm. De hecho, se pueden obtener flujos más elevados con estas membranas utilizando los métodos de recubrimiento descritos anteriormente.

Tabla 3. Permeancia al agua y permeabilidad de las membranas preparadas con soluciones de moldeado de copolímero IL20 utilizando diferentes métodos de fabricación de membranas

Membrana	Tiempo de secado antes de la inmersión en agua	No disolvente antes de la inmersión en agua	Permeancia (L/m ² h.bar)	Permeabilidad (L.µm/m ² h.bar)
IL20 (muestra 2-3)	N/A	Isopropanol (20 min)	50 ± 2	125 ± 2
IL20_b (muestra 3-1)	20 segundos	N/A	20.4 ± 0.8	55.08 ± 1
IL20_c (muestra 3-2)	2 min	N/A	3.3 ± 0.2	5 ± 0.3
IL20_d (muestra 3-3)	10 min	N/A	2.9 ± 0.6	11.8 ± 0.8
IL20_e (muestra 3-4)	20 min	N/A	1 ± 0.5	5.7 ± 0.6

Ejemplo 8: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de membranas P40 pura y P40 modificada (IL20)

En este ejemplo, la presencia de recubrimiento de copolímero en la muestra de membrana 2-3 preparada como se describe en el ejemplo 2 se analizó utilizando espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) como sigue.

Se compararon los espectros FTIR de las muestras secadas al aire de la membrana P40 pura y de la membrana P40 modificada, IL20. Véase la figura 5. Los espectros de las membranas IL2- no mostraron picos adicionales,

lo que indica que el líquido iónico se eliminó completamente cuando las membranas se sumergieron en agua desionizada antes de cualquier prueba de membrana.

Ejemplo 9: Medición del punto de burbuja de la membrana de copolímero P40 puro y P40 modificado (IL20)

5 En este ejemplo, la totalidad e integridad del recubrimiento de copolímero en la muestra de membrana 2-3 preparada como se describe en el ejemplo 2 fue analizada usando la prueba de punto de burbuja como sigue.

Como indicador del mayor tamaño de poro presente en la superficie de la membrana, se realizó una medición sencilla del punto de burbuja a escala de laboratorio en la membrana base de PVDF 400R (muestra 2-5), la membrana P40 pura (muestra 2-4) y la membrana P40 modificada (IL20, muestra 2-3). Las muestras de membrana se humedecieron con agua y se introdujeron en un sistema en el que la presión se incrementó lentamente hasta que se observó la primera burbuja continua en la salida. La presión mínima necesaria para forzar la salida de agua de los poros es una medida del mayor diámetro de poro de la membrana. Se observó que el punto de burbuja para el PVDF 400R era de 6 psi mientras que el de las membranas P40 pura y P40 modificada (IL20) no mostraban ninguna formación continua de burbujas al menos hasta 60 psi, es decir, el límite superior de detección del equipo. Esto indica que el recubrimiento de copolímero está intacto y que los poros grandes o las zonas expuestas de la membrana base PVDF 400R están ausentes y no contribuyen al aumento de flujo 10 veces superior observado en las membranas P40 modificadas (IL20).

Ejemplo 10: Ángulo de contacto de membranas de copolímero P40 pura y P40 modificada (IL20)

En este ejemplo, las propiedades superficiales de la muestra de membrana 2-3 preparada como se describe en el ejemplo 2 se determinaron utilizando un goniómetro.

Como indicador de la hidrofilicidad de los materiales, se realizaron mediciones del ángulo de contacto de burbuja cautiva en la membrana P40 pura (muestra 2-4) y en tres membranas P40 modificadas IL2 (muestra 2-1), IL5 (muestra 2-2) e IL20 (muestra 2-3), mientras se sumergían completamente en agua. Se observó que el ángulo de contacto de la membrana P40 pura era de unos 29.3 ± 3 grados, mientras que los de las membranas P40 modificadas IL2, IL5 e IL20 resultaron ser inesperadamente de 26.7 ± 3 grados, 26.3 ± 2 grados, y 23.9 ± 4 grados, respectivamente. No se produjo ningún cambio apreciable en el ángulo de contacto de las muestras P40 modificadas, incluida IL20, lo que indica que la hidrofilicidad del recubrimiento de copolímero no se vio afectada significativamente por el uso de un líquido iónico durante la formación de la membrana.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una membrana de filtración, el método que comprende:

proporcionar una solución de copolímero disolviendo poli((metacrilato de trifluoroetilo)-r-(metacrilato de sulfobetaína)) en una mezcla de nitrato de etilamonio y trifluoroetanol, en la que el nitrato de etilamonio está

5 presente en un 20 v/v% de la solución de copolímero;

recubrir la solución de copolímero sobre una capa de soporte porosa para formar una capa polimérica sobre ella,

coagular la capa polimérica encima de la capa de soporte poroso para obtener una membrana compuesta de película fina, y

10 sumergir la membrana compuesta de película fina en un baño de agua para obtener una membrana de filtración, en el que

el copolímero estadístico de poli((metacrilato de trifluoroetilo)-r-(metacrilato de sulfobetaína)) comprende unidades de repetición zwitteriónicas y unidades de repetición hidrofóbicas, en las que:

15 las unidades de repetición zwitteriónicas constituyen el 30-50 % en peso del poli((metacrilato de trifluoroetilo)-r-(metacrilato de sulfobetaína)),

las unidades de repetición hidrofóbicas constituyen el 50-70 % en peso del poli((metacrilato de trifluoroetilo)-r-(metacrilato de sulfobetaína)); y

en el que, ya sea:

20 (i) la coagulación de la capa polimérica encima de la capa de soporte poroso se consigue mediante secado al aire durante 20 segundos; o

(ii) la capa polimérica encima del soporte poroso formado en la etapa de recubrimiento se sumerge en un baño no disolvente de isopropanol durante 20 minutos antes de sumergirla en el baño de agua.

25 2. El método de la reivindicación 1, en el que la capa de soporte poroso tiene un tamaño de poro efectivo mayor que el de la capa polimérica y está formada de polietersulfona, polifenilosulfona, polifenilosulfuro sulfona, poliacrilonitrilo, éster de celulosa, óxido de polifenileno, polipropileno, fluoruro de poliviniledeno, cloruro de polivinilo, poliarilsulfona, polifenilsulfona, polieteretercetona, polisulfona, poliamida, poliimida, o una combinación de los mismos, opcionalmente en la que la capa de soporte poroso es una membrana de lámina plana o una membrana de fibra hueca; y

el tamaño efectivo de los poros se determina midiendo el diámetro de los solutos rechazados.

30 3. El método de la reivindicación 1, en el que la coagulación de la capa polimérica encima de la capa de soporte poroso se consigue mediante secado al aire durante 20 segundos

4. El método de la reivindicación 1, en el que la capa polimérica encima del soporte poroso formada en la etapa de recubrimiento se sumerge en un baño no disolvente de isopropanol durante 20 minutos antes de sumergirla en el baño de agua.

Figura 1

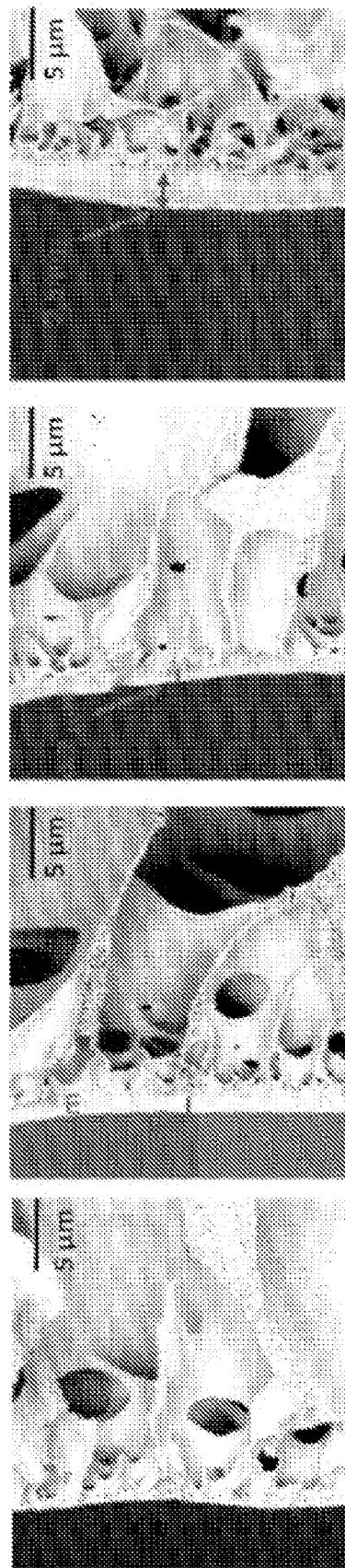


Figure 2

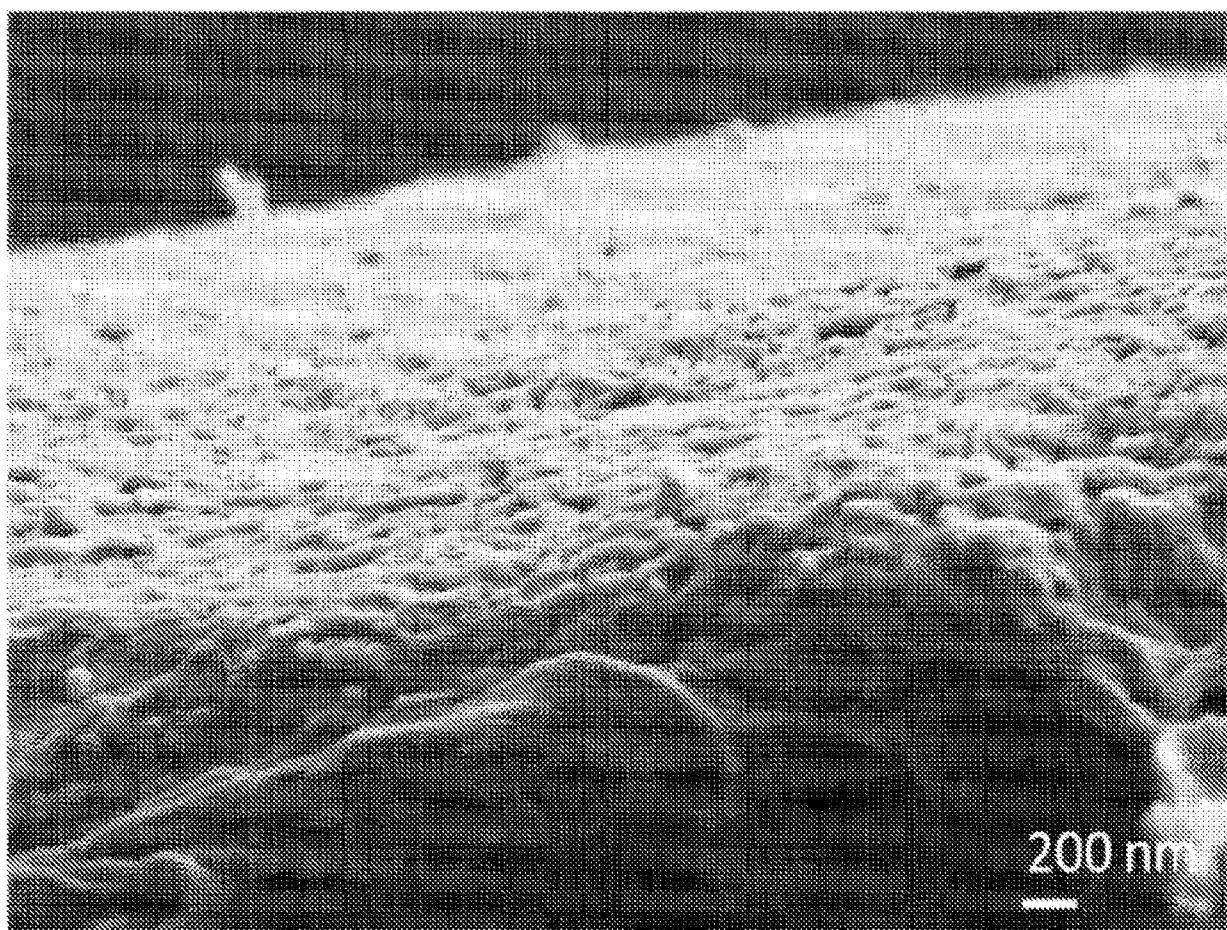


Figura 3

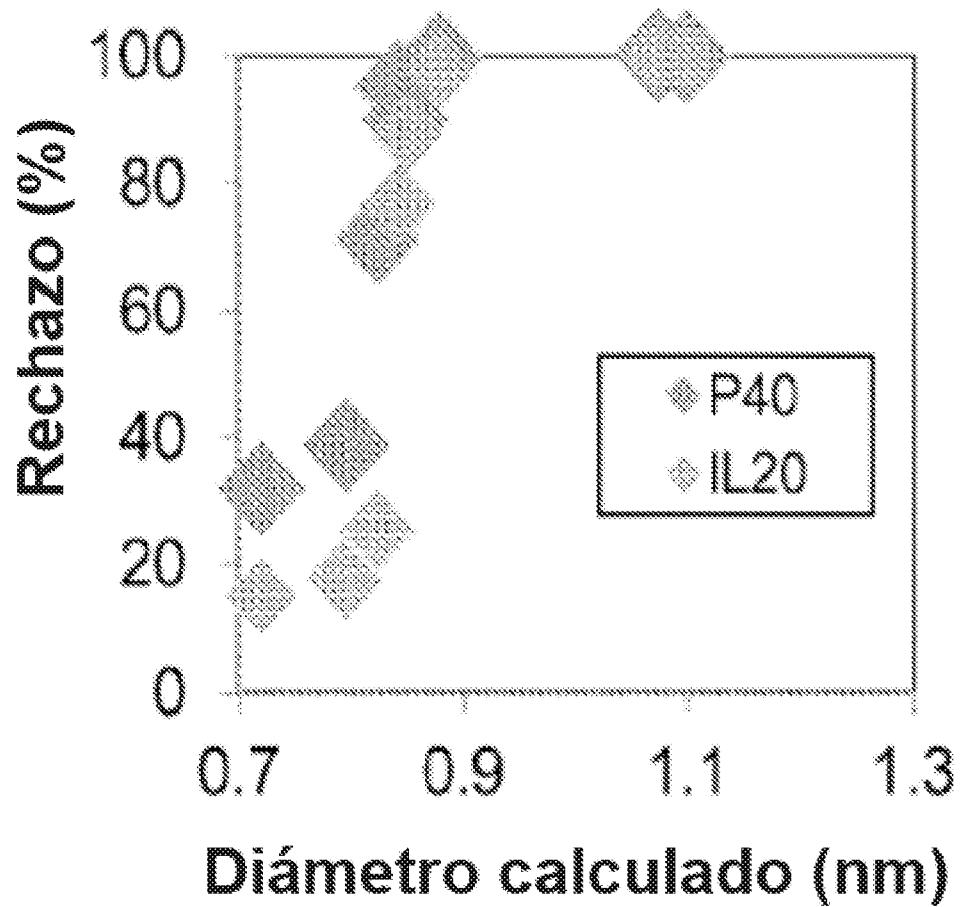


Figura 4

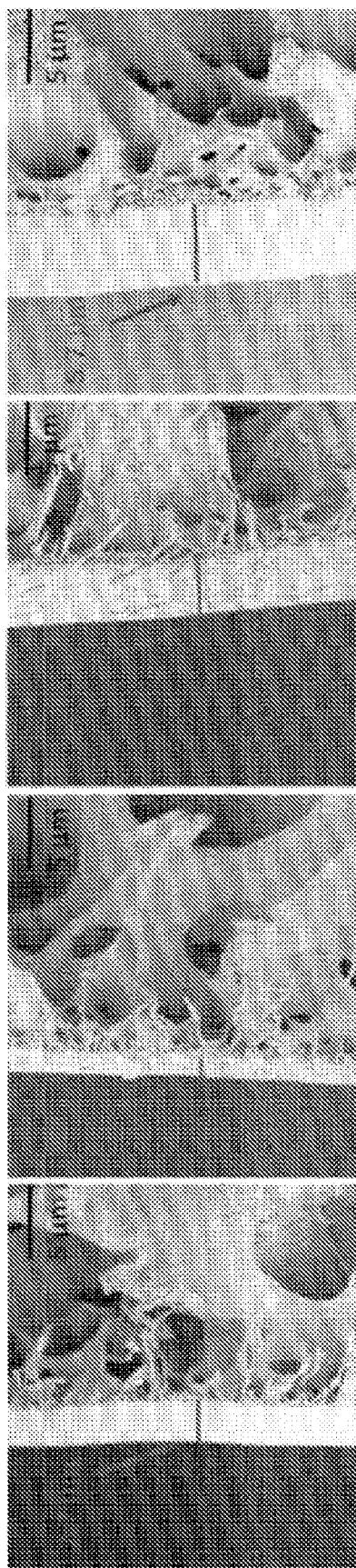


Figura 5

