

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 833 108**

51 Int. Cl.:

B01D 61/02 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/48 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2012** **PCT/GB2012/052576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013** **WO13057492**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2012** **E 12779152 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.08.2020** **EP 2768605**

54 Título: **Membranas para separación**

30 Prioridad:

18.10.2011 GB 201117950

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

14.06.2021

73 Titular/es:

IP2IPO INNOVATIONS LIMITED (100.0%)
Top Floor, The Walbrook Building, 25 Walbrook
London EC4N 8AF, GB

72 Inventor/es:

LIVINGSTON, ANDREW GUY y
JIMENEZ SOLOMON, MARIA FERNANDA

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 833 108 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

Membranas para separación

- 5 El trabajo que condujo a esta invención ha recibido financiación del Séptimo Programa Marco de la Unión Europea (FP7/2007-2013) en virtud del acuerdo de subvención n° 241226.

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a membranas de separación. Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para formar membranas compuestas de película delgada que comprenden una membrana de soporte recubierta con una capa de separación, en la que la capa de separación comprende un polímero reticular que posee una microporosidad intrínseca. La membrana tiene uso en una variedad de aplicaciones, que incluyen, pero no se limitan a, separación de gases, pervaporación, nanofiltración, desalinización y tratamiento de agua, y particularmente la
- 15 nanofiltración de solutos disueltos en solventes orgánicos.

Antecedentes de la invención

- 20 Los procesos de membranas se han aplicado ampliamente en la ciencia de la separación, y se pueden aplicar a una variedad de separaciones de especies de diferentes pesos moleculares en fases líquida y gaseosa (ver por ejemplo "Tecnología y aplicaciones de membranas" 2ª edición, R. W. Baker, John Wiley and Sons Ltd, ISBN 0-470-85445-6).

- 25 Con referencia particular a la nanofiltración, tales aplicaciones han ganado atención en base a las presiones operativas relativamente bajas, altos flujos y bajos costes de operación y mantenimiento asociados con las mismas. La nanofiltración es un proceso de membrana que usa membranas con un límite de peso molecular en el intervalo de 200-2000 Dalton. El límite de peso molecular de una membrana se define generalmente como el peso molecular de una molécula que exhibiría un rechazo del 90 % cuando se sometiera a nanofiltración por la membrana. Las membranas para nanofiltración, pervaporación y separación de gases se fabrican generalmente mediante membranas compuestas. Las membranas compuestas de película delgada se pueden fabricar mediante polimerización interfacial (en este documento también denominada IP) o mediante revestimiento [Lu, X.; Bian, X.; Shi, L., "Preparation and characterization of NF composite
- 30 membrane." J. Membr. Sci., 210, 3-11, 2002].

- 35 En los polímeros vítreos, la permeabilidad a los gases depende en gran medida de la cantidad y distribución del volumen libre en el polímero (es decir, el espacio no ocupado por las moléculas de polímero) y de la movilidad de la cadena. En aplicaciones líquidas cuando se usan membranas compuestas de película delgada sin defectos, un volumen libre elevado conduce a una alta permeabilidad. Los polímeros con las permeabilidades más altas tienen cadenas principales macromoleculares rígidas y retorcidas que dan lugar a microhuecos. Cuando el volumen libre es muy alto, estos microhuecos están interconectados dando como resultado una microporosidad intrínseca. Aquí, los materiales microporosos son sólidos que tienen poros interconectados de menos de 2 nm de tamaño [Handbook of Porous Solids, Schuth F, Sing K, Weitkamp J Eds. Wiley-VCH; Berlín 2002, Vols 1-5]. Este tamaño de porosidad también se denomina
- 40 comúnmente nanoporosidad, y los materiales con esta microporosidad se denominan nanoporosos.

- 45 Para lograr permeabilidades muy elevadas, se buscan altos volúmenes libres y microporosidad. Los polímeros que presentan estas propiedades son los denominados polímeros de alto volumen libre. Estos polímeros altamente permeables se han aplicado principalmente a separaciones de gases. Algunos ejemplos incluyen ciertos poliacetilenos sustituidos (por ejemplo, PTMSP), algunos perfluoropolímeros (por ejemplo, Teflon AF), ciertos poli(norbornenos), polímeros de microporosidad intrínseca y algunas poliimidas. Su microporosidad se ha demostrado mediante modelos moleculares y espectroscopía de vida de positrones (PALS). Los poliacetilenos altamente permeables tienen grupos laterales voluminosos que inhiben el cambio conformacional y fuerzan a la cadena principal a una forma retorcida. Estas macromoléculas de polímero rígido no pueden empaquetarse correctamente en estado sólido, lo que da como resultado un alto volumen libre. La distribución de volumen libre comprende elementos desconectados como en polímeros vítreos y microhuecos continuos. En los perfluoropolímeros de teflón, su alto volumen libre se debe a una alta barrera a la rotación entre los anillos de dioxolano vecinos, junto con interacciones débiles entre cadenas, que son bien conocidas por los fluoropolímeros, lo que conduce a una baja densidad de empaquetamiento y, por lo tanto, a una alta permeabilidad. En el
- 50 caso de poli(norbornenos) y PTMSP, la presencia de grupos trimetilsililo voluminosos en el anillo restringe en gran medida la libertad del polímero para sufrir cambios conformacionales. En los polímeros de microporosidad intrínseca (PIM), los enlazadores moleculares que contienen puntos de contorsión se mantienen en orientación no coplanar mediante moléculas rígidas, que no permiten que los polímeros resultantes se compacten estrechamente y aseguran una alta microporosidad. Se ha informado del concepto de PIM para polimidas [P M Budd and N B McKewon, "Highly permeable polymers for gas separation membranes, Polymer Chemistry, 1, 63-68, 2010].
- 55
- 60

- 65 Existen dos tipos diferentes de PIM, i) polímeros no reticulares (lineales) que pueden ser solubles en disolventes orgánicos, y ii) polímeros reticulares que generalmente son insolubles, dependiendo del monómero elegido. Los PIM poseen un volumen libre molecular interno (IMFV), que es una medida de la concavidad y que Swager define como la diferencia de volumen de la unidad cóncava en comparación con la forma no cóncava [T M Long and T M Swager, "Minimization of Free Volume: Alignment of Triptycenes in Liquid Crystals and Stretched Polymers", Adv. Mater, 13, 8,

- 601-604, 2001]. Si bien se afirma que la microporosidad intrínseca en los PIM lineales se deriva de las concavidades impenetrables dadas por sus estructuras retorcidas, en los PIM reticulares, también se afirma que la microporosidad se deriva de las concavidades asociadas con los macrociclos. En los PIM no reticulares, se debe evitar la rotación de enlaces simples, mientras que se cree que la ramificación y la reticulación en los PIM de red evitan el reordenamiento estructural que puede resultar en la pérdida de microporosidad (McKeown, 2010), de modo que los enlaces simples pueden estar presentes sin pérdida de microporosidad. En general, se ha observado que los PIM reticulares poseen una mayor microporosidad que los PIM no reticulares debido a su macrociclización [N B McKewon, P M Budd, "Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based materials", *Macromolecules*, 43, 5163-5176, 2010].
- Sin embargo, dado que los PIM reticulares de la técnica anterior no son solubles, solo se pueden incorporar a una membrana si se mezclan como cargas con materiales solubles microporosos, que incluyen PIM solubles u otros polímeros solubles. Existe un requisito estricto en los PIM no reticulares que no hay enlaces simples en la cadena principal del polímero, para evitar la libertad de rotación y, por lo tanto, proporcionar una microporosidad intrínseca. Se requieren estructuras moleculares muy rígidas y retorcidas, que proporcionen formas macromoleculares incómodas que no pueden empaquetarse de manera eficiente en el espacio. Las moléculas con formas extrañas son aquellas que presentan problemas de empaquetamiento debido a sus concavidades. Sin embargo, para tener microporosidad en los PIM no reticulares, las moléculas de forma cóncava no son suficientes, ya que los huecos deben estar suficientemente interconectados para que el transporte se produzca con una energía mínima (es decir, microporosidad intrínseca) [N B McKewon, P M Budd, "Exploitation of Intrinsic Microporosity in Polymer-Based materials", *Macromolecules*, 43, 5163-5176, 2010]. Los PIM no reticulares pueden ser solubles y, por lo tanto, adecuados para moldear una membrana por inversión de fase o para usar como revestimiento de una membrana de soporte para hacer un compuesto de película delgada. Sin embargo, su solubilidad en una variedad de disolventes restringe sus aplicaciones en nanofiltración de disolventes orgánicos [Ulbricht M, *Advanced functional polymer membranes. Single Chain Polymers*, 47, 2217-2262, 2006].
- La Patente de Estados Unidos No. 7,690,514 B2 describe materiales de microporosidad intrínseca que comprenden macromoléculas orgánicas que comprenden una primera especie generalmente plana conectada por enlazadores que tienen un punto de contorsión de manera que dos primeras especies planas adyacentes conectadas por un enlazador se mantienen en orientación no coplanar. Los puntos de contorsión preferidos son los grupos espiro, las fracciones de anillo con puente y los enlaces estéricamente congestionados alrededor de los cuales hay una rotación restringida. Estos PIM no reticulares pueden ser solubles en disolventes orgánicos comunes, lo que les permite moldearse en membranas o recubrirse sobre otras membranas de soporte para hacer un compuesto de película delgada.
- Las membranas PIM-1 (PIM soluble) exhiben permeabilidades a los gases que solo son superadas por polímeros de muy alto volumen libre como Teflon AF2400 y PTMSP, presentando selectividades por encima del límite superior de 1991 de Robenson para pares de gases como el CO_2/CH_4 y O_2/N_2 . Los estudios han demostrado que la permeabilidad se mejora con el tratamiento con metanol, lo que ayuda a eliminar el disolvente de fundición residual y permite la relajación de las cadenas [P M Budd and N B McKewon, D Fritsch, "Polymers of Intrinsic Microporosity (PIMs): High free volume polymers for membrane applications", *Macromol Symp*, 245-246, 403-405, 2006].
- Ghanem y otros prepararon una gama de poliimidas con características similares a un polímero de microporosidad intrínseca (PIM) y experimentos de permeación de gas de membrana mostraron que estas PIM-Poliimidas se encuentran entre las más permeables de todas las poliimidas y tienen selectividades cercanas al límite superior para varios pares de gases importantes [B G Ghanem, N B McKeown, P M Budd, N M Al-Harbi, D Fritsch, K Heinrich, L Starannikova, A Tokarev and Y Yampolskii, "Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a novel group of polymers with intrinsic microporosity: PIM-polyimides", *Macromolecules*, 42, 7781-7888, 2009].
- La Patente de Estados Unidos No. 7,410,525 B1, describe membranas de matriz mixta polímero/polímero que incorporan polímeros solubles de microporosidad intrínseca como cargas microporosas para su uso en aplicaciones de separación de gases. La Publicación de Patente Internacional No. WO 2005/113121 (PCT/GB2005/002028) describe la formación de membranas compuestas de película delgada a partir de PIM mediante el recubrimiento de una solución de PIM en disolvente orgánico sobre una membrana de soporte y luego, opcionalmente, reticulando esta película de PIM para mejorar su estabilidad en solventes orgánicos.
- Para mejorar la estabilidad de las membranas PIMs solubles la Patente de Estados Unidos No. 7,758,751 B1, describe membranas reticuladas por UV de alto rendimiento de polímeros de microporosidad intrínseca (PIM) y su uso tanto en separaciones de gases como en separaciones de líquidos que involucran disolventes orgánicos como olefina/parafina, desulfuración profunda de gasolina y combustibles diesel y separaciones de etanol/agua.
- La nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN) tiene muchas aplicaciones potenciales en las industrias manufactureras, incluido el intercambio de disolventes, la recuperación y el reciclaje de catalizadores, las purificaciones y las concentraciones. Las Patentes de Estados Unidos Núms. 5,174,899 5,215,667; 5,288,818; 5,298,669 and 5,395,979 describen la separación de compuestos organometálicos y/o carbonilos metálicos de sus soluciones en medios orgánicos. La Patente del Reino Unido No. GB 2,373,743 describe la aplicación de OSN al intercambio de disolventes; la Patente del Reino Unido No. GB 2,369,311 describe la aplicación de OSN para reciclar agentes de transferencia de fase, y; la solicitud de patente europea EP1590361 describe la aplicación de OSN a la separación de sintones durante la síntesis de oligonucleótidos.

- Las membranas para ósmosis inversa y nanofiltración se pueden fabricar mediante la técnica de polimerización interfacial (IP). En la técnica IP, primero se deposita una solución acuosa de un primer monómero reactivo (a menudo una poliamina) dentro de la estructura porosa de una membrana de soporte, a menudo una membrana de ultrafiltración de polisulfona. Luego, la membrana de soporte de polisulfona cargada con la solución de monómero reactivo se sumerge en una solución de disolvente inmiscible en agua que contiene un segundo monómero reactivo, tal como cloruro de triácido en hexano. El primer y segundo monómeros reactivos reaccionan en la interfaz de las dos soluciones inmiscibles, hasta que una película delgada presenta una barrera de difusión y la reacción se completa para formar una capa de película delgada altamente reticulada que permanece adherida a la membrana de soporte. La capa de película delgada puede tener un espesor de varias decenas de nanómetros a varios micrómetros. La técnica de IP es bien conocida por los expertos en la técnica [Petersen, R. J. "Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes". J. Membr. Sci, 83, 81-150, 1993]. La película delgada es selectiva entre moléculas, y esta capa selectiva se puede optimizar para el rechazo de solutos y el flujo de disolventes controlando las condiciones de reacción, las características de los monómeros reactivos, los solventes elegidos y los tratamientos posteriores a la reacción. La membrana de soporte porosa se puede elegir selectivamente por su porosidad, resistencia y estabilidad frente al disolvente. Una clase particularmente preferida de películas delgadas para nanofiltración son las poliamidas formadas por polimerización interfacial. Los ejemplos de tales películas delgadas de poliamida se encuentran en Patente de Estados Unidos Nos. 5,582,725, 4,876,009, 4,853,122, 4,259,183, 4,529,646, 4,277,344 y 4,039,440.
- La patente de Estados Unidos No. 4,277,344 describe una membrana de poliamida aromática producida por polimerización interfacial de una poliamina aromática con al menos dos sustituyentes de amina primaria y un haluro de acilo que tiene al menos tres sustituyentes de haluro de acilo. En donde, la solución acuosa contiene un reactivo de poliamina aromática monomérica y la solución orgánica contiene un haluro de acilo polifuncional reactivo con amina. La capa de poliamida de las membranas TFC se obtiene típicamente mediante una polimerización interfacial entre una piperazina o una piperidina o ciclohexano sustituidos con amina y un haluro de acilo polifuncional como se describe en las Patentes de Estados Unidos Nos. 4,769,148 y 4,859,384. Una forma de modificar las membranas TFC de ósmosis inversa (en este documento también denominadas RO) para la nanofiltración se describe en las Patentes de Estados Unidos Nos. 4,765,897; 4,812,270; y 4,824,574. También se han usado tratamientos de polimerización post-interfacial para aumentar el tamaño de poro de las membranas de OI TFC. La patente de Estados Unidos No. 5,246,587 describe una membrana de OI de poliamida aromática que se fabrica al recubrir en primer lugar un material de soporte poroso con una solución acuosa que contiene un reactivo de poliamina y una sal de amina. Los ejemplos de reactivos de poliamina adecuados proporcionados incluyen diaminas primarias aromáticas (tales como m-fenilendiamina o p-fenilendiamina o sus derivados sustituidos, en los que el sustituyente es un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo hidroxialquilo, un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno; diaminas secundarias aromáticas (como N,N-difeniletlen diamina), diaminas primarias cicloalifáticas (como ciclohexano diamina), diaminas secundarias cicloalifáticas (como piperazina o trimetilendipiperidina); y xilendiaminas (como m-xilendiamina).
- En otro método descrito en la Patente de Estados Unidos No. 6,245,234, se fabrica una membrana de poliamida TFC recubriendo primero un soporte de polisulfona poroso con una solución acuosa que contiene: 1) una amina primaria o secundaria polifuncional; 2) una amina terciaria polifuncional; y; 3) un disolvente polar. El exceso de solución acuosa se elimina y luego se sumerge el soporte revestido en una solución de disolvente orgánico de cloruro de trimesoilo (TMC) y una mezcla de alcanos que tienen de ocho a doce átomos de carbono.
- Muchos tipos diferentes de polímeros se pueden sintetizar interfacialmente usando polimerización interfacial. Los polímeros usados típicamente en aplicaciones de polimerización interfacial incluyen, pero no se limitan a, poliamidas, poliurea, polipirrolidinas, poliésteres, poli(éster amidas), poliuretanos, polisiloxanos, poli(amida imidas), poliimidas, poli(éster amidas), poliésteres, poli(urea amidas) (PUA) [Petersen, R. J. "Composite reverse osmosis and nanofiltration membranes". J. Membr. Sci, 83, 81-150, 1993]. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 5,290,452 describe la formación de una membrana de TFC de poliesteramida reticulada producida mediante polimerización interfacial. La membrana se fabrica haciendo reaccionar un dianhídrido (o su diácido-diéster correspondiente) con un poliéster diol para producir un prepolímero con grupos terminales protegidos. El prepolímero con grupos terminales protegidos resultante se hace reaccionar luego con un exceso de cloruro de tionilo para convertir todo el anhídrido sin reaccionar y todos los grupos de ácido carboxílico en grupos de cloruro ácido. El derivado de cloruro ácido resultante se disuelve en un disolvente orgánico y se hace reaccionar interfacialmente con una diamina disuelta en una fase acuosa.
- Para mejorar la estabilidad de la TFC preparada mediante polimerización interfacial, se han desarrollado membranas de TFC basadas en poli(ésteramida) que muestran una resistencia a la oxidación (cloro) mejorada en comparación con las membranas de poliamida [M.M. Jayaraniand S.S. Kulkarni, "Thin-film composite poly(ésteramide)-based membranes", Desalination, 130, 17-30, 2000]. Se ha informado que el rechazo de membranas TFC de poliesteramida se puede adaptar variando la relación éster/amida; se prepararon membranas de TFC más abiertas usando bisfenoles con sustituyentes voluminosos para la diafiltración para separar las moléculas orgánicas (PM > 400 Da) de las sales [Uday Razadan and S.S. Kulkarni, "Nanofiltration thin-film composite polyesteramide membranes based on bulky diols", Desalination, 161, 25-32, 2004].
- La Patente de Estados Unidos No. 5,593,588 describe una membrana de ósmosis inversa compuesta de película delgada que tiene una capa activa de poliéster aromático o copolímero de poliéster aromático y poliamida aromática, que tiene

- resistencia al cloro y estabilidad a la oxidación mejoradas. La capa activa se prepara mediante la polimerización interfacial de una solución acuosa de fenol polihídrico y una solución de haluro de acilo aromático disuelto en un disolvente orgánico. Las membranas compuestas de película delgada de poli (éter/amida) enrolladas en espiral designadas PA-300 se han informado anteriormente para aplicaciones de desalinización de agua. La PA-300 se formó mediante una polimerización interfacial in situ de una solución acuosa de epiclorhidrina-etilendiamina y una solución orgánica de dicloruro de isoftalilo [R L Riley, R L Fox, C R Lyons, C E Milstead, M W Seroy, and M Tagami, "Spiral-wound poly(etherjamide) Thin-Film composite membrane systems", *Desalination*, 19, 113-126, 1976].
- Las membranas de soporte generalmente usadas para membranas comerciales de TFC fabricadas mediante polimerización interfacial son a menudo membranas de ultrafiltración de polisulfona o poliétersulfona. Estos soportes tienen una estabilidad limitada para los disolventes orgánicos y, por lo tanto, las membranas compuestas de película delgada de la técnica anterior que se fabrican con dichos soportes no pueden usarse de manera eficaz para todas las aplicaciones de nanofiltración de disolventes orgánicos.
- Aunque las membranas de TFC polimerizadas interfacialmente de la técnica anterior se han diseñado específicamente para separar las corrientes de alimentación acuosas hasta un nivel molecular, también se pueden aplicar en ciertos disolventes orgánicos [Koseoglu, S. S., Lawhon, J. T. & Lusas, E. W. "Membrane processing of crude vegetable oils pilot plant scale removal of solvent from oil miscellas", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 67, 315-322, 1990, Patente de los Estados Unidos No. 5,274,047]. Su eficacia depende de la estructura molecular específica de la capa de película fina y de la estabilidad de la membrana de soporte. La patente de Estados Unidos No. 5,173,191, sugiere nailon, celulosa, poliéster, teflón y polipropileno como soportes resistentes a disolventes orgánicos. El documento US 6,986,844 propone el uso de polibencimidazol reticulado para fabricar membranas de soporte adecuadas para TFC. Las membranas de TFC que comprenden una película delgada sintetizada a partir de piperazina/m-fenilendiamina y cloruro de trimesoilo en una membrana de soporte de PAN funcionaron bien en metanol, etanol y acetona, menos bien en i-propanol y MEK, y no produjeron ningún flujo en hexano [Kim, I.-C., Jegal, J. & Lee, K.-H. "Effect of aqueous and organic solutions on the performance of polyamide thin-film-composite nanofiltration membranes." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 40, 2151-2163, 2002].
- El documento US 2008/0197070 describe la formación de membranas compuestas de película delgada sobre soportes de poliolefina (por ejemplo, polipropileno) preparados mediante polimerización interfacial. Estas membranas funcionaron bien en agua, etanol y metanol.
- Se ha añadido polidimetilsiloxano (PDMS) no reactivo durante la reacción de polimerización interfacial usando poliacrilonitrilo (PAN) como membrana de soporte [Kim, I. C. & Lee, K. H. "Preparation of interfacially synthesized and silicone-coated composite polyamide nanofiltration membranes with high performance." *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 5523-5528, 2002, Patente de Estados Unidos No., 6 887 380, D] Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 0098274 2003]. La membrana de PA mezclada con silicona resultante mostró altas permeabilidades al hexano.
- También se han aplicado membranas TFC para filtración en disolventes apolares. Un método para la separación de aceite lubricante de disolventes orgánicos (por ejemplo, furfural, MEK/tolueno, etc.) con una membrana TFC que usa poli(etilenimina) y un diisocianato sobre un soporte de nailon 6,6 resistente a disolventes se ha descrito en Patente de Estados Unidos No. 5 173 91.
- En las membranas compuestas polimerizadas interfacialmente, tanto la química de la superficie como la morfología de la membrana de soporte juegan un papel crucial en la determinación del rendimiento general de la membrana compuesta. El rendimiento de la membrana se puede mejorar mediante la modificación de la superficie de la membrana [D.S. Wavhal, E.R. Fisher, "Membrane surface modification by plasma-induced polymerization of acrylamide for improved surface properties and reduced protein fouling", *Langmuir* 19, 79, 2003]. Así, se han llevado a cabo diferentes procedimientos para modificar químicamente la superficie de la membrana y modificar sus propiedades. Estos procedimientos pueden aumentar la hidrofiliidad, mejorar la selectividad y el flujo, ajustar las propiedades de transporte y mejorar la resistencia a las incrustaciones y al cloro. Se han informado muchos métodos para la modificación de la superficie de la membrana, como injertos, recubrimientos [Patente de Estados Unidos 5,234,598, Patente de EE. UU. 5,358,745, Patente de Estados Unidos 6,837,381] y mezcla de macromoléculas modificadoras de superficie (SMM) hidrófilas/-fóbicas [B.J. Abu Tarboush, D. Rana, T. Matsuura, H.A. Arafat, R.M. Narbaitz, "Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules", *J. Membr. Sci.* 325, 166, 2008].
- Para mejorar el rendimiento de las membranas TFC, se han agregado diferentes constituyentes a las soluciones de amina y/o haluro de acilo. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 4,950,404, describe un método para aumentar el flujo de una membrana de TFC añadiendo un disolvente aprótico polar y un aceptor de ácido opcional a la solución acuosa de amina antes de la reacción de polimerización interfacial. En una forma similar, las Patentes de Estados Unidos Nos. 5,989,426; 6,024,873; 5,843,351; 5,614,099; 5,733,602 y 5,576,057 describen la adición de alcoholes, cetonas, éteres, ésteres, hidrocarburos halogenados, compuestos que contienen nitrógeno y compuestos que contienen azufre seleccionados a la solución de amina acuosa y/o solución de haluro de ácido orgánico antes de la reacción de polimerización interfacial.

Se ha afirmado que sumergir membranas de TFC recién preparadas en soluciones que contienen diversas especies orgánicas, como glicerol, lauril sulfato de sodio y la sal de trietilamina con ácido canforsulfónico, puede aumentar el flujo de agua en aplicaciones de OI en un 30-70 % [M.A. Kuehne, R.Q. Song, N.N. Li, R.J. Petersen, "Flux enhancement in TFC RO membranes", *Environ. Prog.* 20 (1), 23, 2001]. Como se describe en las Patente de Estados Unidos Nos. 5,234,598 y 5,358,745, las propiedades físicas de la membrana TFC (resistencia a la abrasión) y la estabilidad del flujo también se pueden mejorar aplicando una solución acuosa compuesta de poli(alcohol vinílico) (PVA) y una solución tampón como paso posterior a la formación durante la preparación de la membrana. La adición de alcoholes, éteres, compuestos que contienen azufre, compuestos aromáticos monohídricos y más específicamente dimetilsulfóxido (DMSO) en la fase acuosa puede producir membranas TFC con un excelente rendimiento [S.-Y. Kwak, S.G. Jung, S.H. Kim, "Structure-motion-performance relationship of flux-enhanced reverse osmosis (RO) membranes composed of aromatic polyamide thin films", *Environ. Sci. Technol.* 35, 4334, 2001; US Patent 5,576,057; patente de Estados Unidos 5,614,099]. Después de la adición de DMSO al sistema de polimerización interfacial, se obtuvieron membranas de TFC con flujo de agua cinco veces mayor que el flujo de agua normal de TFC con una pequeña pérdida de rechazo [S.H. Kim, S.-Y. Kwak, T. Suzuki, "Positron annihilation spectroscopic evidence to demonstrate the flux-enhancement mechanism in morphology-controlled thin-film-composite (TFC) membrane", *Environ. Sci. Technol.* 39, 1764, 2005]. Sin embargo, en estas membranas de TFC de la técnica anterior, el uso de una membrana de soporte de polisulfona limita el potencial de aditivos para la solución de amina acuosa o la solución de haluro de ácido orgánico.

También se conocen varios métodos para mejorar la formación posterior del desempeño de la membrana de TFC. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 5,876,602 describe el tratamiento de la membrana de TFC con un agente de cloración acuoso para mejorar el flujo, reducir el paso de la sal y/o aumentar la estabilidad de la membrana a las bases. La patente de Estados Unidos No. 5,755,965 describe un proceso en el que la superficie de la membrana de TFC se trata con amoniaco o aminas seleccionadas, por ejemplo, 1,6, hexano diamina, ciclohexilamina y butilamina. La patente de Estados Unidos No. 4,765,879 describe el tratamiento posterior de una membrana con un ácido mineral fuerte seguido de un tratamiento con un agente potenciador del rechazo.

Se afirma que un método de tratamiento químico puede provocar una mejora simultánea del flujo de agua y el rechazo de sal de las membranas de material compuesto de película delgada (TFC) para ósmosis inversa [Debabrata Mukherjee, Ashish Kulkarni, William N. Gill, "Chemical treatment for improved performance of reverse osmosis membranes", *Desalination* 104, 239-249, 1996]. La hidrofiliación mediante el tratamiento de la superficie de la membrana con un disolvente soluble en agua (ácidos, alcoholes y mezclas de ácidos, alcoholes y agua) es una técnica conocida de modificación de superficies. Este método aumenta el flujo sin cambiar la estructura química [Kulkarni, D. Mukherjee, W.N. Gill, "Flux enhancement by hydrophilization of thin film composite reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.* 114, 39, 1996]. El uso de una mezcla de ácido y alcohol en agua para el tratamiento superficial puede mejorar las propiedades de la superficie, ya que el ácido y el alcohol en el agua provocan una hidrólisis parcial y modificación de la película, lo que produce una membrana con mayor flujo y mayor rechazo. Se sugirió que la presencia de enlaces de hidrógeno en la superficie de la membrana estimula que el ácido y el agua reaccionen en estos sitios produciendo más cargas [D. Mukherjee, A. Kulkarni, W.N. Gill, "Flux enhancement of reverse osmosis membranes by chemical surface modification", *J. Membr. Sci.* 97, 231, 1994]. Kulkarni y otros, hidrofilaron una membrana TFC-RO usando etanol, 2-propanol, ácido fluorhídrico y ácido clorhídrico. Descubrieron que hubo un aumento en la hidrofilia, lo que condujo a un aumento notable en el flujo de agua sin pérdida de rechazo.

Se puede lograr un TFC cargado hidrófilo mediante el injerto de radicales de dos monómeros, ácido metacrílico y metacrilato de poli (etilenglicol) en una membrana comercial de PA-TFC-RO [S. Belfer, Y. Purinson, R. Fainshtein, Y. Radchenko, O. Kedem, "Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes", *J. Membr. Sci.* 139, 175, 1998]. Se descubrió que el uso de bloques de etilenglicol que contienen amina mejoraba el rendimiento de la membrana y mejoraba mucho la permeabilidad al agua de la membrana al aumentar la hidrofiliidad [M. Sforça, S.P. Nunes, K.-V. Peinemann, "Composite nanofiltration membranes prepared by in-situ polycondensation of amines in a poly(ethylene oxide-b-amide) layer", *J. Membr. Sci.* 135, 179, 1997]. Se ha usado polietilenglicol (PEG) y sus derivados para la modificación de superficies. La resistencia de la membrana TFC al ensuciamiento podría mejorarse mediante el injerto de cadenas de PEG en las membranas TFC-RO [G. Kang, M. Liu, B. Lin, Y. Cao, Q. Yuan, "A novel method of surface modification on thin-film composite reverse osmosis membrane by grafting poly(ethylene glycol)", *Polymer* 48, 1165, 2007, V. Freger, J. Gilron, S. Belfer, "TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study", *J. Membr. Sci.* 209, 283, 2002].

El PEG también se ha usado para mejorar la formación de la membrana TFC [Shih-Hsiung Chen, Dong-Jang Chang, Rey-May Liou, Ching-Shan Hsu, Shio-Shyung Lin, "Preparation and Separation Properties of Polyamide Nanofiltration Membrane", *J Appl Polym Sci*, 83, 1112-1118, 2002]. Debido a la escasa hidrofilia de la membrana de soporte de polisulfona, se añadió poli(etilenglicol) (PEG) a la solución acuosa como agente humectante. También se estudió el efecto de la concentración de PEG sobre el desempeño de la membrana resultante.

Se ha informado de que el PEG se usa con frecuencia como aditivo en la solución de polímero para influir en la estructura de la membrana durante la inversión de fase [Y. Liu, G. H. Koops, H. Strathmann, "Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethylene glycol to the dope and bore liquid solution", *J. Membr. Sci.* 223, 187, 2003]. La función de estos aditivos es crear una estructura de membrana esponjosa mediante la prevención de la formación de macrohuecos y mejorar la formación de poros durante la inversión de fase.

Otros aditivos de uso frecuente son: glicerol, alcoholes, dialcoholes, agua, óxido de polietileno (PEO), LiCl y ZnCl₂. Las Patentes de Estados Unidos 2008/0312349 A y 2008/207822 A también describen el uso de PEG en la solución de dopaje polimérico durante la preparación de membranas de soporte microporosas.

5 Se sabe generalmente que puede ser necesario el calentamiento, también conocido como curado, de las membranas compuestas de película delgada para facilitar la eliminación del disolvente orgánico de las películas delgadas de poliamida nacientes y promover una reticulación adicional por deshidratación de los grupos carboxilo y amina que no han reaccionado. [Asim K. Ghosh, Byeong-Heon Jeong, Xiaofei Huang, Eric M.V. Hoek, Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties, Journal of Membrane Science 311 (2008) 34-45]. Este calentamiento o curado generalmente se realiza después de la reacción de polimerización interfacial y puede estar en el intervalo de 45 °C a 90 °C o más.

10 Los métodos relacionados con membranas de la presente invención abordan y/o superan de manera ventajosa los obstáculos, limitaciones y problemas asociados con las tecnologías de membranas actuales y abordan eficazmente las necesidades relacionadas con las membranas que se indican en la presente descripción.

15 En esta descripción, se usa la siguiente unidad no SI, que se puede convertir a la respectiva unidad SI o métrica de la siguiente manera:
manómetro de 1 libra por pulgada cuadrada (psig) = 108,2 kPa.

20 Resumen de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso de polimerización interfacial para formar una membrana compuesta de película fina para la separación de gases o filtración de líquidos, el proceso comprende las etapas de:

- 25 (a) impregnar una membrana de soporte porosa con una primera solución de monómero reactivo que comprende:
(i) un primer disolvente para dicho primer monómero reactivo;
(ii) un primer monómero reactivo;
(b) poner en contacto la membrana de soporte impregnada con una segunda solución de monómero reactivo que comprende:
30 (i) un segundo disolvente para el segundo monómero reactivo;
(ii) un segundo monómero reactivo;
en donde:
el primer disolvente y el segundo disolvente forman un sistema de dos fases;
35 al menos uno del primer y del segundo monómero reactivo que contienen concavidad, donde los monómeros que contienen concavidad son moléculas que comprenden al menos un centro espiro-retorcido, al menos una fracción de anillo con puente y/o enlaces covalentes simples con congestión estérica alrededor de los cuales hay una rotación restringida;
la reacción del primer y segundo monómeros reactivos da como resultado la formación in situ de una red polimérica tridimensional reticulada covalentemente que posee una microporosidad intrínseca,
40 dicha microporosidad intrínseca se define como una red continua de huecos intermoleculares interconectados, dichos huecos surgen de la estructura del primer y del segundo monómero; y
la reacción del primer y del segundo monómero reactivo da como resultado una capa de separación que se forma sobre la membrana de soporte para dar una membrana compuesta;
45 (c) opcionalmente, después de un período de reacción, proteger los grupos sin reaccionar de la capa de separación con grupos funcionales para modificar la química de la superficie;
(d) después de un período de reacción, sumergir la membrana compuesta resultante en un medio de enfriamiento; y
(e) opcionalmente, curar la membrana con temperatura o microondas durante un tiempo determinado.

50 En la presente descripción, también se describe una membrana compuesta de película delgada que comprende una membrana de soporte recubierta con una capa de separación, en la que la capa de separación comprende un polímero reticular que posee una microporosidad intrínseca. Las membranas son particularmente adecuadas para la separación de gases, pervaporación, nanofiltración, desalinización y tratamiento de agua.

55 De manera adecuada, al menos una proporción de los componentes monoméricos del polímero reticular posee concavidad. Más particularmente, la presente invención se refiere a la producción de membranas para operaciones de nanofiltración en disolventes orgánicos.

60 En la presente descripción, también se describen membranas compuestas de película delgada formadas mediante polimerización interfacial. Por lo tanto, en la presente descripción se describe una membrana compuesta de película delgada que comprende una membrana de soporte recubierta con una capa de separación, en la que la separación posterior se forma sobre la capa de soporte mediante polimerización interfacial, y en la que la capa de separación comprende un polímero reticular que posee microporosidad intrínseca.

Las membranas compuestas de película delgada descritas en la presente descripción pueden formarse mediante polimerización interfacial, en donde al menos uno de los monómeros usados en la reacción de polimerización interfacial posee concavidad.

5 En la presente descripción también se describe una membrana compuesta de película delgada, en la que la membrana es una membrana compuesta que comprende una capa de separación formada por polimerización interfacial de al menos un primer monómero reactivo y al menos un segundo monómero reactivo en una membrana de soporte, en donde la capa de separación resultante comprende una red polimérica con microporosidad intrínseca. La membrana de soporte puede estar impregnada con un agente acondicionador y puede ser estable en disolventes orgánicos; y en donde la membrana compuesta puede curarse con temperatura y / o tratarse con un disolvente activador antes de su uso.

10 Al menos uno de los monómeros reactivos usados en la reacción de polimerización interfacial es una molécula con una forma cóncava (es decir, irregular o retorcida) preferiblemente rígida, lo que restringe la libertad del polímero reticular resultante para sufrir una reordenación estructural, lo que da lugar a microhuecos interconectados y microporosidad intrínseca asociada.

15 En una modalidad, la membrana compuesta se puede curar con temperatura durante un tiempo dado para mejorar algunas propiedades, que incluyen, pero no se limitan a, la selectividad de la membrana.

20 En una modalidad adicional, la membrana compuesta puede tratarse con un disolvente activador durante o después de la polimerización interfacial. Sin desear aferrarse a ninguna teoría en particular, se cree que el uso de un disolvente de activación para tratar la membrana elimina cualquier residuo, material sin reaccionar y pequeños oligómeros de los poros de la membrana después de la reacción de polimerización interfacial. El tratamiento de la membrana compuesta con un disolvente activador proporciona una membrana con propiedades mejoradas, que incluyen, pero no se limitan al flujo de membrana.

25 En la presente descripción también se describe una membrana compuesta de película delgada que se puede obtener mediante cualquiera de los métodos definidos en la presente invención.

30 En la presente descripción también se describe una membrana compuesta de película delgada obtenida mediante cualquiera de los métodos definidos en la presente invención.

35 En la presente descripción también se describe una membrana compuesta de película delgada obtenida directamente mediante cualquiera de los métodos definidos en la presente invención.

Las membranas de TFC descritas en la presente invención se fabrican adecuadamente mediante polimerización interfacial, que comprende una capa de separación formada por una red de polímero reticulado que posee microporosidad intrínseca. Las membranas TFC se pueden usar para operaciones de separación de gases y/o nanofiltración en disolventes acuosos y/u orgánicos. En particular, se pueden usar para operaciones de nanofiltración en disolventes orgánicos. Una ventaja de las membranas es que se forma una red de polímero reticulado que posee una microporosidad intrínseca *in situ* durante la reacción de polimerización interfacial como la capa de separación, mientras que las membranas compuestas de película fina de la técnica anterior con polímeros de microporosidad intrínseca se preparan mediante recubrimiento y están restringidas a polímeros solubles de microporosidad intrínseca que son polímeros no reticulares. El uso de membranas compuestas en nanofiltración con disolventes apróticos polares es ventajoso cuando se usa un soporte estable al disolvente con respecto a muchas de las membranas de nanofiltración compuestas de película delgada de alto volumen libre de la técnica anterior, que no son estables en disolventes como dimetilacetimida (DMAc), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), N-metil-2-pirrolidona (NMP) y diclorometano (DCM) o requieren reticulación adicional para la estabilidad del disolvente. Otra ventaja de las membranas es su fina capa de separación (espesor del orden de nanómetros), con respecto a muchas membranas compuestas de película fina de alto volumen libre de la técnica anterior y TFC con microporosidad intrínseca, que se preparan mediante recubrimiento por inmersión o moldeo con disolvente y tienen un espesor de la capa de separación en el orden de las micras. Las capas de separación más delgadas dan lugar a permeabilidades más altas y requieren menos material en la capa de separación. Una ventaja adicional más de las membranas es que los disolventes activadores pueden incluir disolventes apróticos polares y los aditivos pueden incluir una amplia gama de especies en las que la membrana de soporte es estable. Las membranas de TFC pueden exhibir permeabilidades y selectividades más altas que las membranas conocidas para la separación de gases y cuando se procesan mezclas de agua y solventes orgánicos.

Breve descripción de los dibujos

60 La Figura 1 muestra la curva de límite de peso molecular (MWCO) y el flujo de una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana de TFC se curó en el horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en acetona se realizó a 30 bar y 30 °C.

65 La Figura 2 muestra la curva MWCO y el flujo de una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana TFC no se curó en el horno. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en acetona se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 3 muestra la curva de MWCO y el flujo de la membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana de TFC se curó en el horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en metanol se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 4 muestra la curva de MWCO y el flujo de una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana TFC no se curó en el horno. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en metanol se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 5 muestra la curva de MWCO y el flujo de una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana de TFC se curó en el horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en DMF se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 6 muestra la curva de MWCO y el flujo de una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana TFC no se curó en el horno. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en DMF se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 7 muestra la curva y el flujo de MWCO de una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana de TFC se curó en el horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en THF se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 8 muestra la curva de MWCO y el flujo de una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana TFC no se curó en el horno. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en THF se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 9 muestra la curva y el flujo de MWCO de una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre un soporte P84 reticulado. La membrana de TFC se curó en el horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en tolueno se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 10 muestra la curva de MWCO y el flujo de membranas de TFC-IP-PIM preparadas sobre un soporte P84 reticulado. La membrana TFC no se curó en el horno. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en tolueno se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 11 muestra la curva y el flujo de MWCO para una membrana TFC-IP-PIM preparada en una membrana de soporte PEEK. La membrana de TFC se curó en un horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en THF se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 12 muestra la curva y el flujo de MWCO para una membrana TFC-IP-PIM preparada en una membrana de soporte PEEK. La membrana de TFC se curó en un horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en acetona se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 13 muestra la curva y el flujo de MWCO para una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre una membrana de soporte PEEK. La membrana de TFC se curó en el horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en tolueno se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 14 muestra la curva y el flujo de MWCO para una membrana TFC-IP-PIM preparada en una membrana de soporte PEEK. La membrana de TFC se curó en un horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en heptano se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 15 muestra la curva y el flujo de MWCO para una membrana TFC-IP-PIM preparada en una membrana de soporte PBI. La membrana de TFC se curó en un horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en THF se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 16 muestra la curva y el flujo de MWCO para una membrana TFC-IP-PIM preparada en una membrana de soporte PBI. La membrana de TFC se curó en un horno a 85 °C durante 10 minutos. La nanofiltración de una solución de alimentación que comprende oligómeros de poliestireno disueltos en acetona se realizó a 30 bar y 30 °C.

La Figura 17 muestra el rendimiento de la separación de gas para una membrana TFC-IP-PIM preparada sobre una membrana de soporte PEEK. La membrana se curó en un horno a 85 °C durante 10 minutos. Se llevaron a cabo experimentos de permeación de gas a 40, 50 y 60 psig. La Figura 17 (a) muestra la selectividad de CO₂/N₂ vs. la permeabilidad de CO₂; (b) muestra la selectividad de CO₂/CH₄ vs. la permeabilidad de CO₂, y (c) muestra la selectividad de O₂/N₂ vs. la permeabilidad de O₂.

Descripción de varias modalidades

Definiciones

Como se usa en la presente invención, los términos "opcionalmente" u "opcional" significan que el evento o acción descrito más adelante puede tener lugar o no, y que la descripción incluye ejemplos en los que dicho evento o acción tiene lugar y ejemplos en los que no.

El término "polímero reticular" se usa en la presente invención para hacer referencia a una red polimérica tridimensional reticulada covalentemente. Esto contrasta con un "polímero no reticular" (o un polímero "lineal") en el que los polímeros no tienen una estructura tridimensional reticulada covalentemente.

El término "microporosidad" se usa en la presente invención para referirse a la capa de separación de la membrana que comprende poros de tamaño menor o igual a 2 nm.

El término "microporosidad intrínseca" se usa en la presente invención para decir que el polímero reticular proporciona una red continua de huecos intermoleculares interconectados (adecuadamente de tamaño menor o igual a 2 nm), que se forma como consecuencia directa de la forma y rigidez (o concavidad) de al menos una proporción de los monómeros

componentes del polímero reticular. Como apreciará un experto en la técnica, la microporosidad intrínseca surge debido a la estructura de los monómeros usados para formar el polímero reticular y, como sugiere el término, es una propiedad intrínseca de un polímero reticular formado a partir de tales monómeros. La forma y rigidez del monómero usado para formar el polímero reticular significa que el polímero posee un volumen libre molecular interno (IMFV), que es una medida de la concavidad de los monómeros y es la diferencia entre el volumen de la unidad del monómero cóncavo en comparación con el de la forma plana correspondiente.

Se entiende que los polímeros reticulares descritos en esta invención tienen una determinada propiedad (es decir, microporosidad intrínseca). En la presente invención se describen ciertos requisitos estructurales en los monómeros usados para proporcionar un polímero que realice la función descrita, y se entiende que existe una variedad de estructuras que pueden realizar la misma función que están relacionadas con las estructuras monoméricas descritas, y que estas estructuras normalmente consiguen el mismo resultado.

Se describen los monómeros que se usarán para preparar los polímeros reticulares, así como los propios polímeros que se usarán dentro de los métodos descritos en la presente invención. Se entiende que cuando se describen combinaciones, subconjuntos, etc. de estos monómeros, que aunque la referencia específica de cada una de las diversas combinaciones individuales y colectivas y la permutación de estos monómeros no se pueden describir explícitamente, cada una se contempla y describe específicamente en la presente invención. Si se divulga y discute un polímero en particular y se discuten varias modificaciones que se pueden hacer a varios monómeros, se contemplan específicamente todas y cada una de las combinaciones y permutaciones de los monómeros y las modificaciones que son posibles a menos que se indique específicamente lo contrario. Por tanto, si se divulga una clase de monómeros A, B y C, así como una clase de monómeros D, E y F y se divulga un ejemplo de una combinación de polímero AD, incluso si cada uno no se menciona individualmente cada uno se contempla individual y colectivamente, lo que significa que las combinaciones A-E, A-F, B-D, B-E, B-F, C-D, C-E y C-F se consideran descritas. Similarmente, cualquier subconjunto o combinación de estos también se encuentran descritos. Así, por ejemplo, el subgrupo de A-E, B-F, y C-E se consideraría descrito. Este concepto se aplica a todos los aspectos de esta solicitud, incluidos, entre otros, las etapas en los métodos de elaboración y uso de composiciones.

El término "nanofiltración" se refiere a un proceso de membrana que permitirá el paso de disolventes mientras retarda el paso de moléculas de soluto más grandes, cuando se aplica un gradiente de presión a través de la membrana. Esto puede definirse en términos de rechazo de membrana R_i , una medida común conocida por los expertos en la técnica y definida como:

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{P,i}}{C_{R,i}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

donde $C_{P,i}$ = concentración de la especie i en el permeado, el permeado es el líquido que ha atravesado la membrana, y $C_{R,i}$ = concentración de la especie i en el retenido, el retenido es el líquido que no ha atravesado la membrana. Se apreciará que una membrana es selectivamente permeable para una especie i si $R_i > 0$. Los expertos en la técnica entenderán bien que la nanofiltración es un proceso en el que al menos una molécula de soluto i con un peso molecular en el intervalo de 100-2000 g mol⁻¹ es retenida en la superficie de la membrana sobre al menos un disolvente, de modo que $R_i > 0$. Las presiones típicas aplicadas en nanofiltración oscilan entre 5 bar y 50 bar.

El término "disolvente" será bien entendido por el lector medio experto e incluye un líquido orgánico o acuoso con un peso molecular inferior a 300 Daltons. Se entiende que el término disolvente también incluye una mezcla de disolventes.

A modo de ejemplo no limitativo, los disolventes incluyen disolventes aromáticos, alcanos, cetonas, glicoles, disolventes clorados, ésteres, éteres, aminas, nitrilos, aldehídos, fenoles, amidas, ácidos carboxílicos, alcoholes, furanos y disolventes próticos polares y apróticos polares, agua y mezclas de los mismos.

A modo de ejemplo no limitativo, ejemplos específicos de disolventes incluyen tolueno, xileno, benceno, estireno, anisol, clorobenceno, diclorobenceno, cloroformo, diclorometano, dicloroetano, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, metil éter cetona (MEK), metil iso butil cetona (MIBK), acetona, etilenglicoles, etanol, metanol, propanol, butanol, hexano, ciclohexano, dimetoxietano, metil terc butil éter (MTBE), éter dietílico, adiponitrilo, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, N,N-dimetilacetamida, dioxano, nitrometano, nitrobenceno, piridina, disulfuro de carbono, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano, N-metil pirrolidona, acetonitrilo, agua y mezclas de los mismos.

El término "soluto" será bien entendido por el lector experto promedio e incluye una molécula orgánica presente en una solución líquida que comprende un disolvente y al menos una molécula de soluto de manera que la fracción en peso del soluto en el líquido es menor que la fracción en peso del disolvente, y donde el peso molecular del soluto es al menos 20 g mol⁻¹ más alto que el del disolvente.

Membranas compuestas de película fina

Las membranas de material compuesto de película fina (también denominadas TFC) resultarán familiares para los expertos en esta técnica e incluirán una entidad compuesta por una capa de separación de película fina sobre una membrana de soporte, donde la membrana de soporte se forma previamente a partir de un material diferente. Las membranas de TFC se forman adecuadamente mediante polimerización interfacial.

Se pueden producir membranas de soporte adecuadas a partir de materiales poliméricos que incluyen polisulfona, polietersulfona, poli(éter sulfona cetona), poliacrilonitrilo, polipropileno, poliamida, acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, poli(éter etil cetona), poli(ftalazinona éter sulfona cetona), un perfluoropolímero, poliimida, polibencimidazol, perfluoropolímeros, poliéter éter cetona (PEEK), poliéter éter cetona sulfonada (S-PEEK) u otros materiales poliméricos conocidos por los expertos en la técnica. En donde, la membrana de soporte de polímero puede reticularse adicionalmente.

Preferiblemente, se pueden preparar membranas de soporte adecuadas a partir de un material inorgánico, como por ejemplo, a modo de ejemplo no limitativo, carburo de silicio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de titanio, óxidos de aluminio o zeolitas, usando cualquier técnica conocida por los expertos en la técnica, como procesos de sinterización, lixiviación o sol-gel.

El polímero usado para formar la membrana de soporte incluye, pero no se limita a, fuentes de polímero de poliimida. Las identidades de dichos polímeros se presentan en la técnica anterior, Patente de Estados Unidos No. 0038306. Más preferiblemente, la membrana de soporte de la invención se prepara a partir de un polímero de poliimida descrito en la Patente de Estados Unidos No. 3,708,458, cedida a Upjohn. El polímero, disponible de HP polymers GmbH, Austria como P84, es un copolímero derivado de la condensación de benzofenona 3,3',4'-dianhídrido del ácido tetracarboxílico (BTDA) y una mezcla de di(4-aminofenil)metano y toluendiamina o los correspondientes diisocianatos, 4,4'-metilenbis (fenilisocianato) y toluendiisocianato.

Las membranas de soporte se pueden preparar siguiendo los métodos descritos en GB 2,437,519, y comprenden membranas de nanofiltración y ultrafiltración. Más preferiblemente, las membranas usadas como soportes están dentro del intervalo de ultrafiltración. Los soportes de la membrana pueden reticularse usando agentes de reticulación de amina adecuados y el método de reticulación y el tiempo pueden ser los descritos en GB 2,437,519.

La membrana de soporte está opcionalmente impregnada con un agente acondicionador. El término "agente acondicionador" se usa en la presente invención para referirse a cualquier agente que, cuando se impregna en la membrana de soporte antes de la reacción de polimerización interfacial, proporciona una membrana resultante con una mayor velocidad de flujo. Puede usarse cualquier agente acondicionador adecuado. De forma adecuada, el agente acondicionador es un líquido orgánico de baja volatilidad. El agente acondicionador se puede elegir entre aceites sintéticos (por ejemplo, aceites poliolefinicos, aceites de silicona, aceites polialfaolefinicos, aceites de poliisobutileno, aceites isomerados de cera sintética, aceites de éster y aceites aromáticos de alquilo), aceites minerales (incluidos aceites refinados con disolventes y aceites minerales hidroprocesados y aceites isomerados de cera de petróleo), grasas y aceites vegetales, alcoholes superiores (como decanol, dodecanol, heptadecanol), glicerol y glicoles (como polipropilenglicoles, polietilenglicoles, polialquilenglicoles). Los disolventes adecuados para disolver el agente acondicionador incluyen agua, alcoholes, cetonas, compuestos aromáticos, hidrocarburos o mezclas de los mismos. El primer y el segundo agente acondicionador a los que se hace referencia en la presente invención pueden ser iguales o diferentes.

En esta invención, antes de la reacción de polimerización interfacial, la membrana de soporte se trata opcionalmente con un primer agente acondicionador disuelto en un disolvente para impregnar la membrana de soporte. De forma adecuada, el primer agente acondicionador es un líquido orgánico de baja volatilidad como se definió anteriormente.

Después del tratamiento con el agente acondicionador, la membrana de soporte se seca típicamente al aire en condiciones ambientales para eliminar el disolvente residual.

Generalmente, se considera que la reacción de polimerización interfacial tiene lugar en la interfaz entre la primera solución de monómero reactivo y la segunda solución de monómero reactivo, que forman dos fases. Cada fase puede incluir una solución de un monómero disuelto o una combinación de los mismos. Las concentraciones de los monómeros disueltos pueden variar. Las variables en el sistema pueden incluir, pero no se limitan a, la naturaleza de los disolventes, la naturaleza de los monómeros, las concentraciones de monómeros, el uso de aditivos en cualquiera de las fases, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción. Tales variables se pueden controlar para definir las propiedades de la membrana, por ejemplo, selectividad de la membrana, flujo, espesor de la capa de separación. Al menos uno de los monómeros usados en las soluciones de monómeros reactivos debe tener una concavidad bien definida (es decir, una forma cóncava). Los monómeros en la primera solución reactiva pueden incluir, pero no se limitan a, polifenoles, poliaminas o mezclas de los mismos. Los monómeros en la segunda solución reactiva incluyen, pero no se limitan a, haluros de acilo polifuncionales, haloalquilbencenos polifuncionales, especies aromáticas halogenadas polifuncionales o mezclas de los mismos. La reacción resultante puede formar una capa de separación de polímero reticular en la parte superior de la membrana de soporte, que incluye, entre otros, una capa de poliéster reticular, una capa de poliéter reticular, una capa de poliamida reticular o una capa reticular que incluye mezclas de estas.

Aunque el agua es un disolvente preferido para la primera solución de monómero reactivo, se pueden usar disolventes no acuosos, tales como acetilnitrilo y dimetilformamida (DMF). Aunque no se requiere necesariamente un orden específico de adición, la primera solución de monómero reactivo típicamente primero se recubre o se impregna en la membrana de soporte, seguido por la segunda solución de monómero reactivo que se pone en contacto con la membrana de soporte. Aunque uno o ambos del primer monómero y el segundo monómero se pueden aplicar al soporte poroso de una solución, alternativamente se pueden aplicar por otros medios tales como por deposición de vapor o puro.

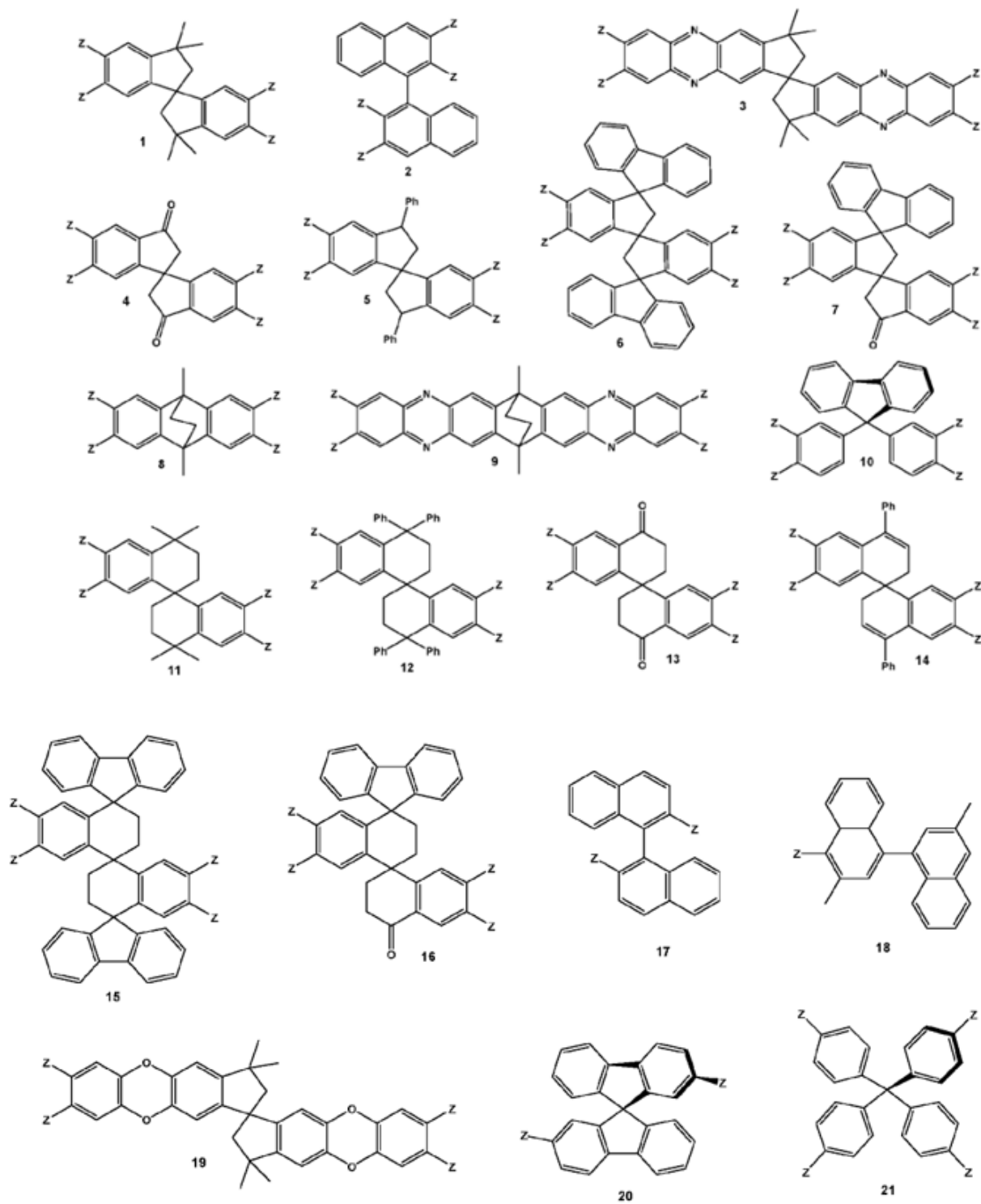
Un residuo de una especie química se refiere a la fracción que es el producto resultante de la especie química en una reacción particular o un producto químico posterior, independientemente de si el fracción se obtiene realmente de la especie química. Por tanto, un residuo de etilenglicol en un poliéster se refiere a uno o más unidades $-OCH_2CH_2O$ en el poliéster, independientemente de si el residuo se obtiene haciendo reaccionar etilenglicol para obtener el poliéster.

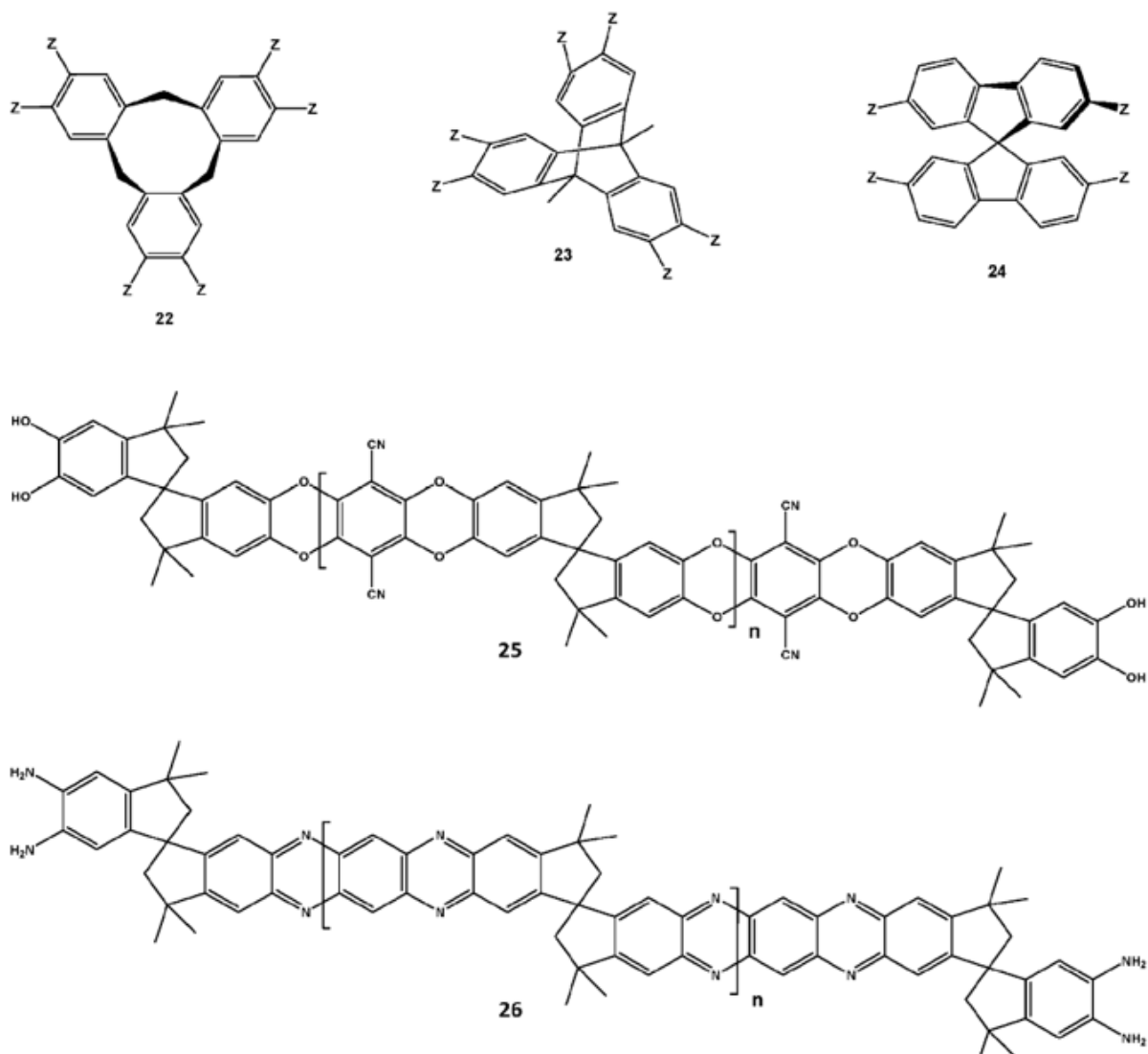
En esta invención, la matriz polimérica de la capa de separación puede comprender cualquier red polimérica tridimensional que posea microporosidad intrínseca. En un aspecto, la capa de separación comprende al menos una de una poliamida alifática o aromática, polihidrazida aromática, poli-bencimidazolona, poliepiamina/amida, poliepiamina/urea, polietilenimina/urea, polifurano sulfonado, poliéter, una poliéter-amida, un poliéter-urea, un poliéster, una poliéster-amida, polibencimidazol, polipiperazina isoftalamida o una poliimida o un copolímero de los mismos o una mezcla de los mismos. El polímero seleccionado para formar la capa de separación se puede formar mediante una reacción de polimerización interfacial.

Es una característica importante de la presente invención que al menos uno de los monómeros que participan en la reacción de polimerización interfacial sea una molécula con forma cóncava (es decir, concavidad), preferiblemente rígida y unida a otro monómero o monómeros para formar una red polimérica dentro de la cual la rotación molecular está preferiblemente impedida. Los monómeros que contienen concavidad de acuerdo con la invención incluyen moléculas que contienen un centro espiro-retorcido, fracciones de anillo con puente y enlaces covalentes simples con congestión estérica alrededor de los cuales hay una rotación restringida. Estas moléculas también se conocen como moléculas con formas irregulares (es decir, aquellas que presentan problemas de empaquetamiento debido a sus concavidades). Las unidades estructurales con cavidades bien definidas incluyen pero no se limitan a 1,1-espirobisindanos (por ejemplo, 1, 3, 4-7, 19 en Gráfico 1), 9,9-espirobisfluorenos (por ejemplo, 16, 20 en Gráfico 1), bisnaftalenos (por ejemplo, 2, 17 en Gráfico 1), 1,1-espirobis,2,3,4-tetrahidro-naftalenos (por ejemplo, 11-14 en Gráfico 1), y 9,10-etanoantraceno (por ejemplo, 8,9 en Gráfico 1). Generalmente, la red polimérica se prepara por reacción de dos o más monómeros, en donde al menos uno de los monómeros posee concavidad. En un aspecto, el primer monómero es un monómero dinucleófilo o polinucleófilo y el segundo monómero es un monómero dielectrofilico o polielectrofilico. En donde, cada monómero puede tener dos o más grupos reactivos. Tanto los electrófilos como los nucleófilos son bien conocidos en la técnica, y un experto en la técnica puede elegir monómeros adecuados para la reacción de polimerización interfacial. El primer y el segundo monómero se pueden elegir para poder experimentar una reacción de polimerización interfacial para formar una red polimérica tridimensional cuando se ponen en contacto.

En el Gráfico 1, los grupos reactivos se muestran como Z. Aquí Z puede ser cualquier grupo nucleófilo adecuado, como los grupos hidroxilo o amina, y específicamente $Z = -OH, -NH_2$. Alternativamente, Z puede ser cualquier grupo electrófilo, tal como un haluro de acilo, específicamente un cloruro de acilo, o un grupo electroaceptor que hace que el monómero sea electrófilo. Los grupos electroaceptores adecuados incluyen especies halogenadas F, Cl, Br o I. 3, 4, 9 y 13 en Gráfico 1 muestran monómeros donde Z podría ser un halógeno. El Gráfico 2 muestra ejemplos de monómeros rígidos, que son monómeros opcionales para la reacción de polimerización interfacial. Dichos monómeros pueden usarse individualmente o como mezclas con otros monómeros. Los grupos reactivos en el Gráfico 2 se asignan como Y. Aquí Y puede ser cualquier grupo nucleófilo adecuado, como grupos hidroxilo o amina, y específicamente $Z = -OH, -NH_2$. Alternativamente, Z puede ser cualquier grupo electrófilo, tal como un haluro de acilo, específicamente un cloruro de acilo, o un grupo electroaceptor que hace que el monómero sea electrófilo. Los grupos electroaceptores adecuados incluyen especies halogenadas F, Cl, Br o I. Las Especies 2,5,8,9,11-22 en el Gráfico 2 muestran monómeros donde Y podría ser un halógeno. Para los propósitos de la presente invención, cuando Z es un electrófilo o un grupo saliente que hace que el monómero sea un electrófilo, entonces Y es un nucleófilo y, cuando Z es un nucleófilo, entonces Y es un electrófilo o un grupo saliente que hace que el monómero un electrófilo. Cuando Y es un electrófilo, o un grupo electroaceptor que hace que el monómero sea electrófilo, incluyendo F, Cl, Br o I, entonces puede ser particularmente ventajoso combinar un monómero rígido del Gráfico 2 presente en la segunda solución de monómero reactivo con cualquiera de los monómeros descritos anteriormente en el Gráfico 1 que son adecuados para su uso en la primera solución de monómero reactivo, tales como poliaminas o polifenoles, para formar la capa de separación.

Gráfico 1





En una modalidad adicional de esta invención, la capa de separación comprende una red que comprende, pero no se limita a, un poliéster, un poliéter, una poliamida, una poliimida o una mezcla de los mismos. El poliéster, poliamida, poliéter o poliimida pueden ser aromáticos o no aromáticos. Por ejemplo, el poliéster puede comprender residuos de un haluro de ftaloílo (por ejemplo, tereftaloílo o isoftaloílo), un haluro de trimesoílo o una mezcla de los mismos. En otro ejemplo, el poliéster puede comprender residuos de un polifenol que contiene un centro espiro-retorcido, o fracciones de anillo con puente o enlaces covalentes simples con congestión estérica alrededor de los cuales hay rotación restringida, o una mezcla de los mismos. En donde, un monómero cóncavo puede incluir, pero no se limita a, pequeños oligómeros ($n=0-10$) de un polímero con microporosidad intrínseca (PIM) que contiene grupos reactivos nucleófilos o electrófilos. Un experto en la técnica puede elegir oligómeros de PIM adecuados con grupos reactivos capaces de experimentar una reacción de polimerización interfacial, que incluyen, pero no se limitan a, polifenoles o poliaminas (por ejemplo, 25 y 26 en Gráfico 1). En una modalidad adicional, la capa de separación comprende residuos de un haluro de trimesoílo y residuos de un tetrafenol con un centro espiro-retorcido. En una modalidad adicional, la película comprende residuos de cloruro de trimesoílo y 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano (TTSBI, monómero 1 en el Gráfico 1). En un aspecto adicional, la película comprende el producto de reacción de cloruro de trimesoílo y la sal de sodio de 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano (TTSBI).

La primera solución de monómero reactivo puede comprender una solución acuosa de monómero y o un monómero rígido (ver Gráfico 2 por ejemplo), y o un monómero cóncavo (ver Gráfico 1 por ejemplo), que incluye, pero no se limita a, un polifenol con forma cóncava. Esta solución acuosa de polifenoles también puede contener otros componentes, tales como compuestos polihídricos como se describe en la Patente de Estados Unidos No. 4,830,885. Los ejemplos de tales compuestos incluyen etilenglicol, propilenglicol, glicerina, polietilenglicol, polipropilenglicol y copolímeros de etilenglicol y propilenglicol. La solución acuosa de polifenoles también puede contener disolventes apróticos polares.

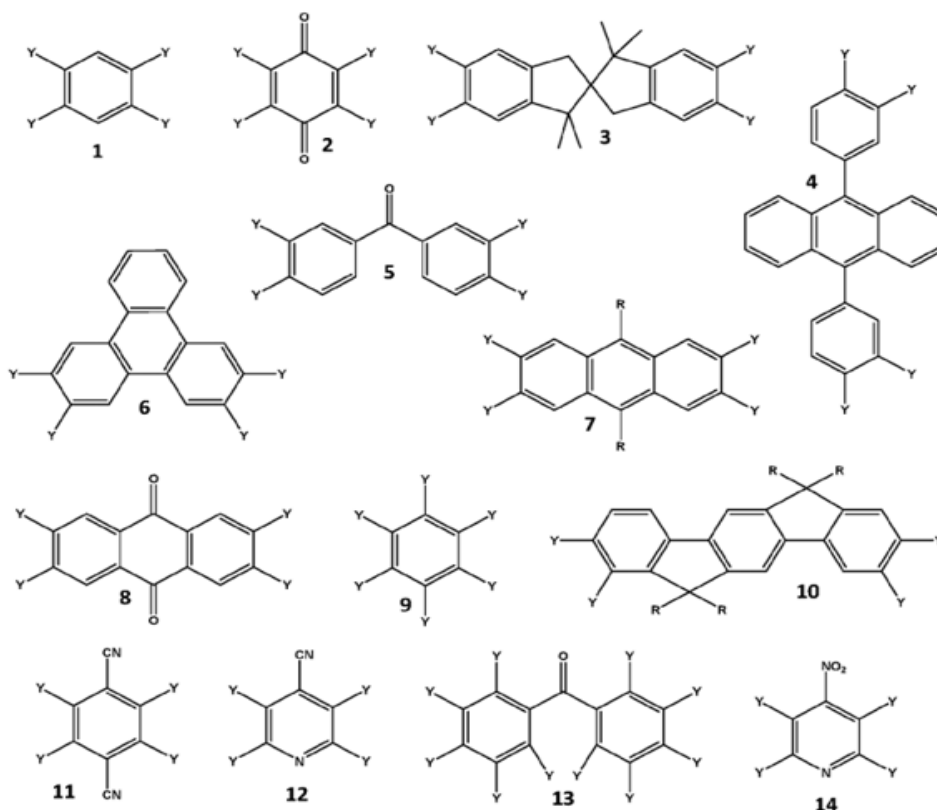
Las soluciones acuosas de monómeros pueden incluir, pero no se limitan a, una solución acuosa que contiene una sal de 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano (TTSBI), una solución alternativa de monómero acuoso y/o combinaciones de los mismos. Las concentraciones de soluciones usadas en la polimerización interfacial pueden estar en un intervalo de aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 30 % en peso. Preferiblemente, las concentraciones de las soluciones de polimerización interfacial pueden estar en un intervalo de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso. Además, las soluciones acuosas de monómeros pueden volverse ácidas o básicas mediante la adición de reactivos apropiados, de modo que los monómeros se vuelvan solubles como sales ácidas o básicas.

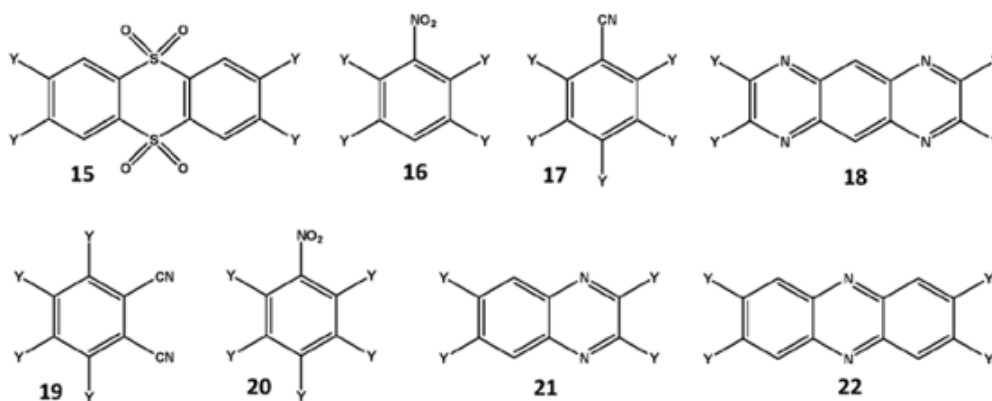
La segunda solución de monómero reactivo puede contener monómeros con o sin concavidad (ver Gráfico 1 por ejemplo), y/u oligómeros de PIM, y o un monómero rígido (ver Gráfico 2 para los ejemplos). Los monómeros en la segunda solución incluyen, pero no se limitan a, haluros de acilo polifuncionales tales como cloruro de trimesoilo, o/y otros monómeros que incluyen, pero no se limitan a, haloalquilbencenos polifuncionales, tales como 1,3,5-tris(bromometil)benceno o monómeros rígidos con grupos reactivos electrofílicos o nucleofílicos (asignados como Y) que pueden sufrir polimerización interfacial (ver Gráfico 2 para los ejemplos de monómeros rígidos) que incluyen, pero no se limitan a, halobencenos polifuncionales, tales como 2,3,5,6-tetrafluorotereftalonitrilo, o una mezcla de los mismos disueltos en un disolvente no polar tal como hexano, heptano, tolueno o xileno. Además, la segunda solución de monómero reactivo puede incluir, pero sin limitarse a, una solución de xileno de dicloruro de isoftaloilo, cloruro de sebacoilo, una solución alternativa de monómero orgánico y/o combinaciones de los mismos.

El tiempo de reacción de polimerización interfacial descrito en la etapa (b) puede variar. Por ejemplo, un tiempo de reacción de polimerización interfacial puede estar en un intervalo de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 48 horas.

Opcionalmente, se puede llevar a cabo una etapa de protección terminal (c), en la que se protegen los extremos de los grupos que no han reaccionado en la red polimérica para modificar la química de la superficie de la membrana compuesta. Esta comprende poner en contacto la membrana con una solución que contiene monómeros con protección terminal, que pueden incluir alcoholes, incluidos, entre otros, R-OH, Ar-OH, alcoholes con sustituyentes de siloxano, alcoholes con sustituyentes de halo, incluido el flúor R_F-OH, donde R incluye pero no se limita a alquilo, alqueno, R_F, H, Si-O-Si. Las aminas también se pueden usar como monómeros con protección terminal y pueden incluir, pero no se limitan a, R-NH₂, Ar-NH₂, aminas con sustituyentes de siloxano, aminas con sustituyentes halo, incluido el flúor R_F-NH₂, donde R incluye pero no se limita a alquilo, alqueno, R_F, H, Si-O-Si. El medio de protección puede comprender una solución que contiene haluros de R-acilo o haluros de Ar-acilo, donde R incluye, pero no se limita a, alquilo, alqueno, R_F, H, Si-O-Si.

Gráfico 2





Una etapa de enfriamiento (d) incluye poner en contacto o tratar la membrana después de la reacción de polimerización interfacial con un medio de enfriamiento que puede incluir pero no se limita a agua.

Opcionalmente, una etapa de postratamiento (e) comprende curar la membrana con temperatura o con microondas. Opcionalmente, una etapa de postratamiento (f) comprende poner en contacto las membranas compuestas antes de su uso para la nanofiltración con un disolvente activador, que incluye, pero no se limita a, disolventes apróticos polares. En particular, los disolventes de activación incluyen DMAc, NMP, DMF y DMSO. El disolvente de activación en esta técnica se define como un líquido que mejora el flujo de la membrana compuesta después del tratamiento. La elección del disolvente activador depende de la capa de separación y la estabilidad del soporte de la membrana. El contacto se puede efectuar a través de cualquier medio práctico, incluido el paso de la membrana compuesta a través de un baño de disolvente activador o la filtración del disolvente activador a través de la membrana compuesta.

El segundo agente acondicionador aplicado en la etapa (g) se impregna opcionalmente en la membrana sumergiendo la membrana TFC en un baño de agua o disolvente orgánico o baños que comprenden el segundo agente acondicionador.

Las membranas TFC de red semipermeables de alto flujo resultantes con microporosidad intrínseca se pueden usar para operaciones de separación de gases o nanofiltración, particularmente en nanofiltración en disolventes orgánicos, y más particularmente operaciones de nanofiltración en disolventes apróticos polares.

Las separaciones de gases incluyen la separación de mezclas binarias, ternarias y multicomponentes que incluyen oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono y metano.

Una variedad de formas de membranas son útiles y pueden proporcionarse usando la presente invención. Estas incluyen, pero no se limitan a, membranas de tipo enrollado en espiral, de fibra hueca, tubulares o de hoja plana. La membrana se puede configurar de acuerdo con cualquiera de los diseños conocidos por los expertos en la técnica, tales como enrollado en espiral, placa y marco, carcasa y tubo, y diseños derivados de los mismos.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

EJEMPLOS

En los siguientes Ejemplos 1-3, se evaluó el rendimiento de nanofiltración de las membranas de la invención según los perfiles de flujo y las curvas de límite de peso molecular (MWCO). Todos los experimentos de nanofiltración se llevaron a cabo a 30 bar usando un sistema de filtración de flujo cruzado. Discos de membrana, de área activa de 14 cm², se cortaron de hojas planas y se colocaron en 4 celdas de flujo cruzado en serie. Se recogieron muestras de permeado para mediciones de flujo a intervalos de 1 h, y se tomaron muestras para evaluaciones de rechazo después de que se logró un flujo de permeado estable. El MWCO se determinó por interpolación a partir del gráfico de rechazo frente al peso molecular de los compuestos marcadores. La prueba de rechazo de solutos se llevó a cabo mediante el uso de una solución de alimentación estándar compuesta por una serie homóloga de oligómeros de estireno (PS) disueltos en el disolvente seleccionado. La mezcla de oligómeros de estireno contenía 1-2 g L⁻¹ cada uno de PS 580 y PS 1090 (Polymer Labs, Reino Unido) y 0,01 g L⁻¹ de dímero de α -metilestireno (Sigma-Aldrich, Reino Unido). El análisis de los oligómeros de estireno se realizó usando un sistema de HPLC Agilent con detector UV/Vis ajustado a una longitud de onda de 264 nm. La separación se logró usando una columna de fase inversa (C18-300, 250 x 4,6 mm). La fase móvil constaba de 35 % en volumen de agua de calidad analítica y 65 % en volumen de tetrahidrofurano con 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético.

El flujo de disolvente (J) se determinó midiendo el volumen de permeado (V) por unidad de área (A) por unidad de tiempo (t) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

5 El rechazo (R_i) de los marcadores se calculó a partir de la ecuación 2, donde $C_{P,i}$ y $C_{F,i}$ corresponden a las concentraciones de estireno en el permeado y la alimentación, respectivamente.

$$R_i = \left(1 - \frac{C_{P,i}}{C_{F,i}}\right) \cdot 100 \% \quad (2)$$

10

En el Ejemplo 4, se evaluó el rendimiento de separación de gases de las membranas de la invención según las mediciones de permeación de gas puro con CH_4 , N_2 , O_2 y CO_2 . Las selectividades de los gases se midieron para CO_2/N_2 , CO_2/CH_4 y O_2/N_2 . Las permeabilidades a los gases se midieron con un medidor de burbujas de jabón a presiones de alimentación de 40, 50 y 60 psig. La selectividad del gas de las membranas de la invención se calculó mediante:

15

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = \frac{(P/l)\text{CO}_2}{(P/l)\text{N}_2} \quad (3)$$

20 Donde α es la selectividad y P_g es la permeabilidad a los gases.

Ejemplo 1

25 En el siguiente ejemplo, las membranas de la presente invención se forman mediante polimerización interfacial para formar un poliéster sobre una membrana de soporte de poliimida reticulada, como sigue:

Formación de una membrana de soporte de poliimida reticulada

30 Se preparó una solución de impregnación de polímero disolviendo 24 % (p/p) de poliimida (P84 de HP Polymer AG) en DMSO y agitando durante la noche hasta la disolución completa. Se formó una solución viscosa y se dejó reposar durante 10 horas para eliminar las burbujas de aire. A continuación, se vertió la solución de dopaje sobre un material de refuerzo no tejido de poliéster o polipropileno (Viledon, Alemania) adherido a una placa de vidrio usando una cuchilla de fundición (Elcometer 3700) ajustada a un espesor de 250 μm . Inmediatamente después de la colada, la membrana se sumergió en un baño de agua donde se produjo la inversión de fase. Después de 15 minutos, se cambió a un nuevo baño de agua y se dejó durante una hora. Luego, la membrana húmeda se sumergió en un baño de intercambio de disolvente (isopropanol) para eliminar el agua residual y los disolventes de preparación.

35

Luego, la membrana de soporte se reticuló con el uso de una solución de hexanodiamina en isopropanol, sumergiendo la membrana de soporte en la solución durante 16 horas a temperatura ambiente. Luego, se retiró la membrana de soporte del baño de reticulación y se lavó con isopropanol durante 1 h para eliminar cualquier hexanodiamina residual (HDA).

40

La etapa final para preparar la membrana de soporte de poliimida reticulada consistió en sumergir la membrana durante la noche en un baño de agente acondicionador que consiste en una relación en volumen 3:2 de polietilenglicol 400/isopropanol. Luego, se limpió la membrana con papel tisú y se secó al aire.

45

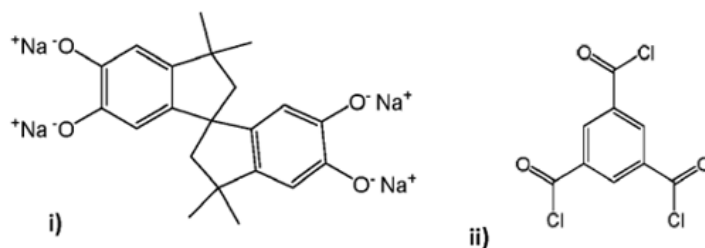
Formación de membranas compuestas de película fina mediante polimerización interfacial:

Las membranas de TFC se moldearon a mano sobre la membrana de soporte de poliimida reticulada mediante polimerización interfacial. La membrana de soporte se adhirió a una placa de vidrio y se colocó en una solución acuosa básica de NaOH (pH=13) of 2% (p/v) 5,5',6,6'-Tetrahidroxi-3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano (98 %, ABCR GmbH) durante aproximadamente 2 min. La membrana de soporte cargada con fenóxido enrolló luego con un rodillo para eliminar el exceso de solución. Después, el soporte de membrana saturado se sumergió en una solución de cloruro de trimesoílo al 0,1 % (p/v) (TMC, 98 %, Sigma-Aldrich) en hexano. Después de 2 min de reacción, las membranas resultantes se retiraron de la solución de hexano y se enjuagaron con agua (que corresponde a la etapa (d) del proceso definido en la presente invención, es decir, sumergiendo la membrana en un medio de enfriamiento). Las estructuras químicas de los monómeros usados para la reacción de polimerización interfacial se muestran en Esquema 1.

55

60

65



Esquema 1. Monómeros involucrados en la polimerización interfacial

Los códigos de identificación de la membrana para las membranas TFC preparadas en este ejemplo son los siguientes:

Entrada No.	Membrana	Código de membrana
1	Membrana TFC preparada en PI reticulado como soporte	TFC-PIM-PI-n
2	Membrana de TFC curada preparada en PI reticulado como soporte	TFC-PIM-PI-horno-n

Donde n identifica membranas fabricadas en un lote independiente n.

Curado de membranas TFC en el horno (etapa e)

Se llevó a cabo una etapa de tratamiento posterior a la formación de las membranas compuestas en la que las membranas se curaron en el horno a 85 °C durante 10 minutos.

Rendimiento de la membrana compuesta

Se evaluó el rendimiento de las membranas TFC en DMF, THF, acetona, metanol y tolueno con y sin curado con temperatura. Las curvas de rechazo y los flujos para las membranas de TFC en solución DMF/PS, solución THF/PS, solución acetona/PS, solución metanol/PS y solución tolueno/PS con y sin curado en el horno se muestran en las Figuras 1 a 10. Está claro que curar las membranas a 85 °C aumenta el rechazo.

Ejemplo 2

Las membranas de TFC se prepararon en membranas de soporte de PEEK, de la siguiente manera:

Fabricación de soportes de membrana a partir de polieteretercetona (PEEK):

Se preparó una solución de dopaje polimérica disolviendo 12,3 % (p/p) de PEEK (Vicote 704 de Victrex) en 79,4 % de ácido metanosulfónico (MSA) y 8,3 % de ácido sulfúrico (H₂SO₄). La solución se agitó durante la noche hasta su completa disolución. Se formó una solución viscosa y se dejó reposar durante 10 horas para eliminar las burbujas de aire. A continuación, la solución se vertió sobre un material de respaldo no tejido de poliéster adherido a una placa de vidrio usando una cuchilla de fundición (Elcometer 3700) ajustada a un espesor de 250 µm. Inmediatamente después de la colada, la membrana se sumergió en un baño de agua donde se produjo la inversión de fase. Después de 15 minutos, se cambió a un nuevo baño de agua y se dejó durante una hora. Luego, la membrana húmeda se sumergió en un baño de agua para eliminar los disolventes de preparación residuales.

La etapa final para preparar la membrana de soporte de PEEK consistió en sumergir la membrana durante la noche en un baño de agente acondicionador que consiste en una relación de volumen 3:2 de polietilenglicol 400/ isopropanol. Luego, se limpió la membrana con papel tisú y se secó al aire.

Se fabricaron membranas de TFC según el EJEMPLO 1, encima de la membrana de soporte de PEEK. Las membranas de TFC se curaron en el horno a 85 °C durante 10 minutos como en el EJEMPLO 1.

Los códigos de identificación de la membrana para las membranas TFC preparadas en este ejemplo son los siguientes:

Entrada No.	Membrana	Código de membrana
3	Membrana de TFC curada preparada en PI reticulado como soporte	TFC-PIM-PEEK-horno-n

Donde n identifica membranas fabricadas en un lote independiente n.

Rendimiento de la membrana compuesta

Se evaluó el rendimiento de las membranas de TFC curadas con temperatura en acetona, THF, tolueno y heptano. Las curvas de rechazo y los flujos para las membranas de TFC curadas en soluciones de acetona/PS, THF/PS, tolueno/PS y heptano/PS se muestran en las Figuras 11, 12, 13 y 14 respectivamente.

Ejemplo 3

En este ejemplo particular, las membranas TFC se prepararon sobre membranas de soporte PBI, como sigue: Fabricación de soportes de membrana a partir de polibencimidazol (PBI):

Se preparó una solución de dopaje polimérica diluyendo una solución de base comercial de PBI al 26 % en peso disuelto en DMAc (nombre comercial: Celazole®) al 15 % en peso con DMAc. La solución se agitó durante 4 h hasta su completa disolución. Se formó una solución viscosa y se dejó reposar durante 10 horas para eliminar las burbujas de aire. A continuación, la solución se vertió sobre un material de refuerzo no tejido de polipropileno adherido a una placa de vidrio usando una cuchilla de fundición (Elcometer 3700) ajustada a un espesor de 250 µm. Inmediatamente después de la colada, la membrana se sumergió en un baño de agua donde se produjo la inversión de fase. Después de 15 minutos, se cambió a un nuevo baño de agua y se dejó durante una hora. Luego, la membrana húmeda se sumergió en un baño de agua para eliminar los disolventes de preparación residuales.

La etapa final para preparar la membrana de soporte de PBI consistió en sumergir la membrana durante la noche en un baño de agente acondicionador que consta de una relación de volumen de 3:2 de polietilenglicol 400/isopropanol. Luego, se limpió la membrana con papel tisú y se secó al aire.

Se fabricaron membranas de TFC según el EJEMPLO 1, encima de las membranas de soporte de PBI. Las membranas de TFC se curaron en el horno a 85 °C durante 10 minutos como en el EJEMPLO 1.

Los códigos de identificación de la membrana para las membranas TFC preparadas en este ejemplo son los siguientes:

Entrada No.	Membrana	Código de membrana
4	Membrana de TFC preparada en PBI reticulado como soporte	TFC-PIM-PBI-horno-n

Donde n identifica membranas fabricadas en un lote independiente n.

Rendimiento de la membrana compuesta

Se evaluó el rendimiento de las membranas de TFC curadas con temperatura en acetona y THF. Las curvas de rechazo y los flujos para las membranas de TFC curadas en soluciones de acetona/PS y THF/PS se muestran en las Figuras 15 y 16 respectivamente.

Ejemplo 4

Se fabricaron membranas de TFC según el EJEMPLO 2 (es decir, con PEEK como membrana de soporte sin acondicionamiento con PEG). Las membranas de TFC se curaron en el horno a 85 °C durante 10 minutos. Antes de la permeación de gas, las membranas se sumergieron en MeOH, seguido de hexano y se dejaron secar durante la noche.

Rendimiento de la membrana compuesta

Se evaluó el rendimiento de separación de gases de las membranas TFC curadas con temperatura para N₂, CO₂, CH₄ y O₂. Las permeabilidades frente a las selectividades a diferentes presiones se muestran en la Figura 17.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de polimerización interfacial para formar una membrana compuesta de película delgada para la separación de gases o filtración de líquidos, el proceso comprende las etapas de:
 - (a) impregnar una membrana de soporte porosa con una primera solución de monómero reactivo que comprende:
 - (i) un primer disolvente para dicho primer monómero reactivo;
 - (ii) un primer monómero reactivo;
 - (b) poner en contacto la membrana de soporte impregnada con una segunda solución de monómero reactivo que comprende:
 - (i) un segundo disolvente para el segundo monómero reactivo;
 - (ii) un segundo monómero reactivo;
 en donde:
 el primer disolvente y el segundo disolvente forman un sistema de dos fases;
 al menos uno del primer y del segundo monómero reactivo que contienen concavidad, donde los monómeros que contienen concavidad son moléculas que comprenden al menos un centro espiro-retorcido, al menos una fracción de anillo con puente y/o enlaces covalentes simples con congestión estérica alrededor de los cuales hay una rotación restringida;
 la reacción del primer y del segundo monómero reactivo da como resultado la formación in situ de una red polimérica tridimensional reticulada covalentemente que posee una microporosidad intrínseca,
 dicha microporosidad intrínseca se define como una red continua de huecos intermoleculares interconectados, dichos huecos surgen de la estructura del primer y del segundo monómero; y
 la reacción del primer y del segundo monómero reactivo da como resultado una capa de separación que se forma sobre la membrana de soporte para dar una membrana compuesta;
 - (c) opcionalmente, después de un período de reacción, proteger los grupos sin reaccionar de la capa de separación con grupos funcionales para modificar la química de la superficie;
 - (d) después de un período de reacción, sumergir la membrana compuesta resultante en un medio de enfriamiento; y
 - (e) opcionalmente, curar la membrana con temperatura o microondas durante un tiempo determinado.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la membrana de soporte se forma a partir de un material inorgánico que incluye carburo de silicio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de titanio, óxidos de aluminio o zeolitas.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la membrana de soporte se forma a partir de polisulfona, poliétersulfona, poli (éter sulfona cetona), poliacrilonitrilo, polipropileno, poliamida, acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, poli(éter etil cetona), poli(ftalazinona éter sulfona cetona), un perfluoropolímero, poliimida, polibencimidazol, poliéter éter cetona o poliéter éter cetona sulfonada, cualquiera de los cuales puede estar reticulado.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, 2 o 3, donde la etapa (a) comprende impregnar la membrana de soporte porosa, que comprende un primer agente acondicionador, con la primera solución de monómero reactivo, donde el primer agente acondicionador se selecciona de uno o más de los aceites sintéticos que incluyen aceites poliolefinicos, aceites de silicona, aceites polialfaolefinicos, aceites de poliisobutileno, aceites isomerados de cera sintética, aceites de éster y aceites aromáticos de alquilo, aceites minerales que incluyen aceites refinados con disolventes y aceites minerales hidroprocesados y aceites isomerados de cera de petróleo, grasas y aceites vegetales, alcoholes superiores tales como decanol, dodecanol, heptadecanol, glicerol y glicol tales como polipropilenglicol, polietilenglicol, polialquilenglicol.
5. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el proceso comprende además una etapa de impregnación de la membrana compuesta de película fina resultante con un segundo agente acondicionador en donde el segundo agente acondicionador se selecciona de uno o más de los aceites sintéticos que incluyen aceites poliolefinicos, aceites de silicona, aceites polialfaolefinicos, aceites de poliisobutileno, aceites isomerados de cera sintética, aceites de éster y aceites aromáticos de alquilo, aceites minerales que incluyen aceites refinados con disolventes y aceites minerales hidroprocesados y aceites isomerados de cera de petróleo, grasas y aceites vegetales, alcoholes superiores tales como decanol, dodecanol, heptadecanol, glicerol y glicol tales como polipropilenglicol, polietilenglicol, polialquilenglicol.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera solución de monómero reactivo comprende una solución acuosa de una sal de un polifenol o poliamina que posee concavidad.
7. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el primer monómero reactivo se selecciona de uno o más del grupo que consiste en 1,1-espirobisindanos, 9,9-espirobisfluorenos, bisnaftalenos, 1,1-espirobis,2,3,4- tetrahidro-naftalenos y 9,10-etanoantraceno.
8. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la primera solución de monómero reactivo comprende una solución acuosa de una sal de 5,5',6,6'-tetrahidroxi-3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobisindano.

9. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la segunda solución de monómero reactivo contiene cloruros de monoacilo, cloruros de poliacilo o una mezcla de los mismos, u otros monómeros.
- 5 10. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la segunda solución de monómero reactivo contiene cloruro de trimesoilo, dicloruro de isoftaloilo o cloruro de sebacoilo o una mezcla de los mismos.
11. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la membrana compuesta se trata con un disolvente de activación que es un disolvente aprótico polar.
- 10 12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que la membrana compuesta se trata con un disolvente de activación mediante filtración a través de la membrana mediante el uso del disolvente de activación.
- 15 13. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la membrana compuesta se trata con un disolvente de activación que comprende DMF, NMP, DMSO, DMAc o una mezcla de los mismos.
14. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que el tiempo de contacto en la etapa (b) se elige entre 1 segundo y 5 horas.
- 20 15. El proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que la temperatura de la solución de la etapa (b) de contacto se mantiene entre 10 y 100 °C.

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en acetona

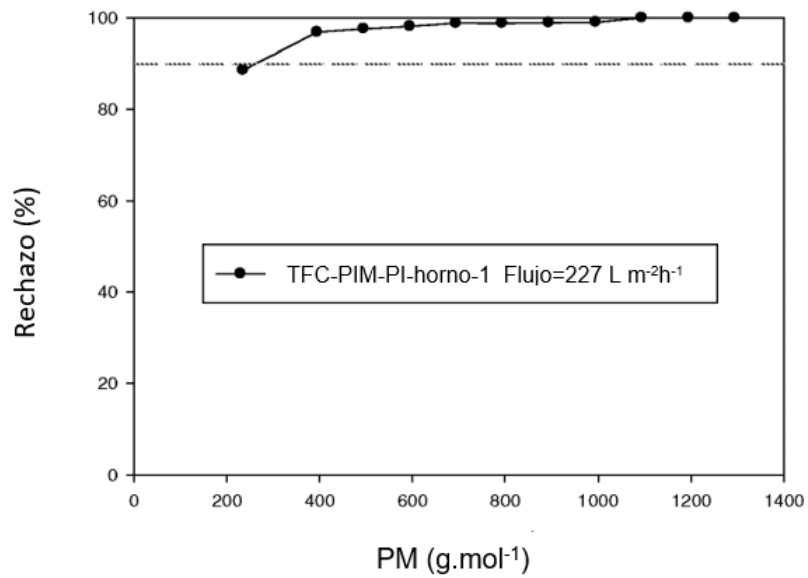


Figura 1

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en acetona

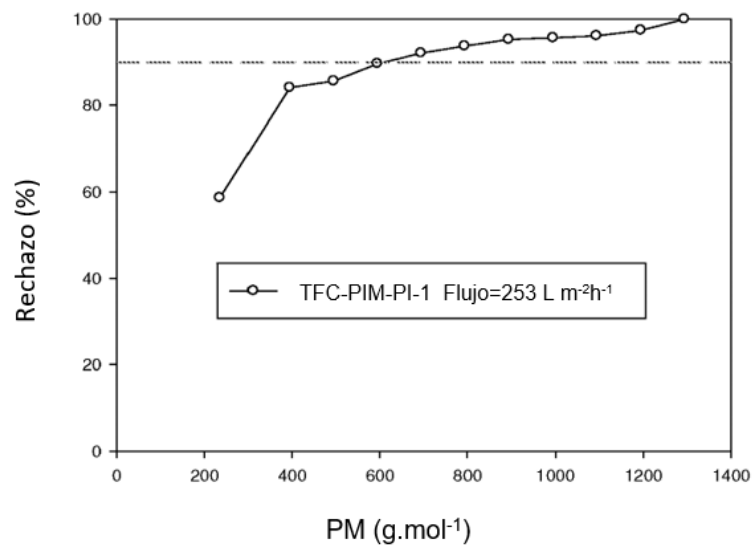


Figura 2

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en metanol

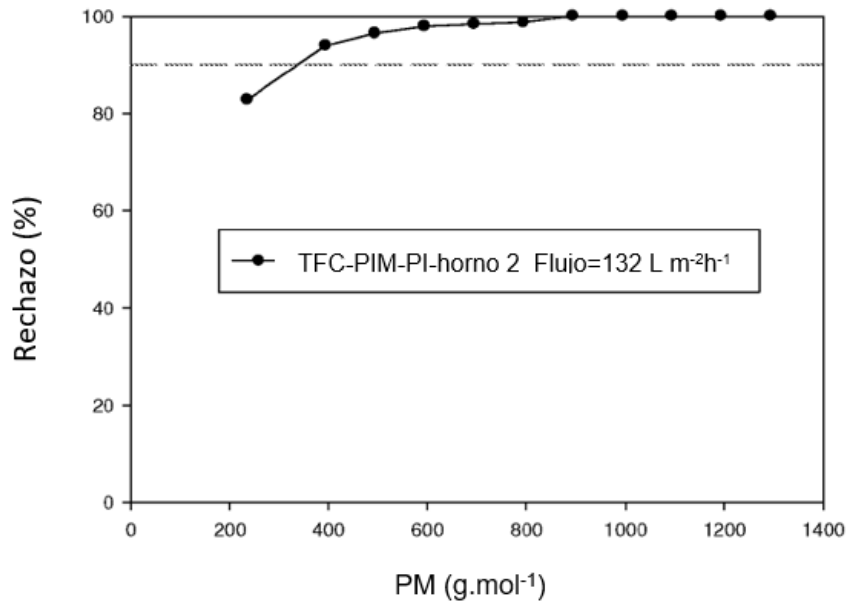


Figura 3

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en metanol

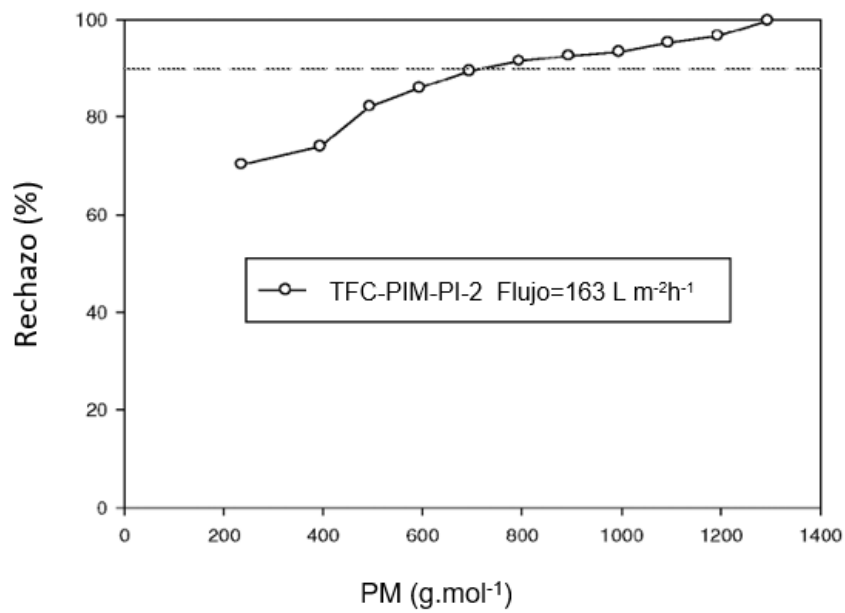


Figura 4

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en DMF

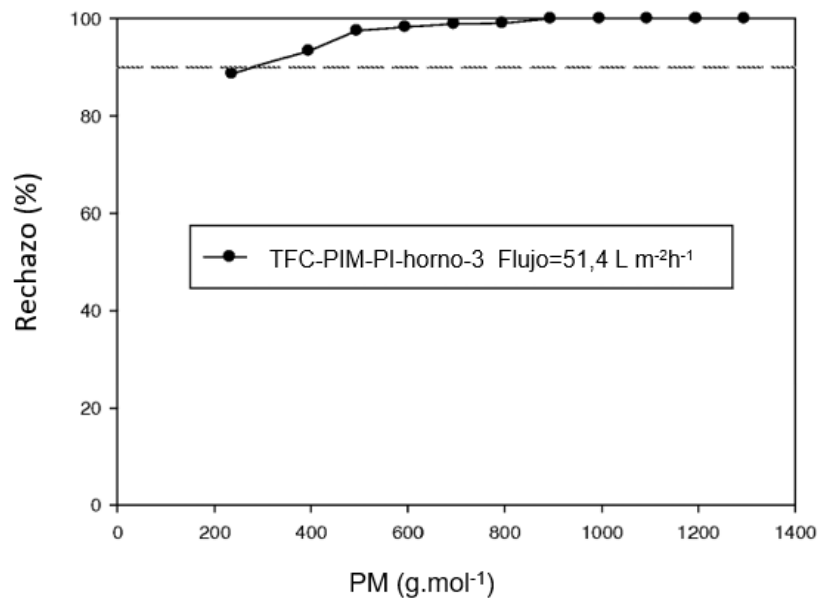


Figura 5

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en DMF

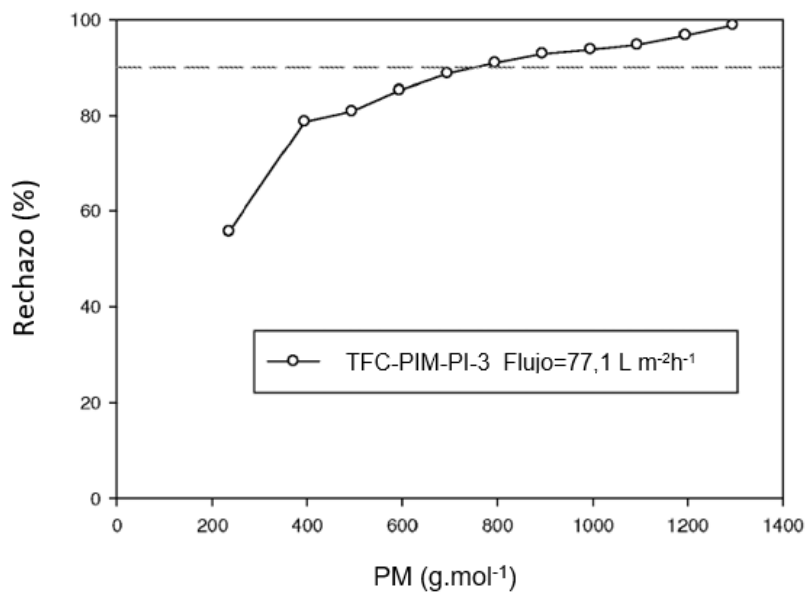


Figura 6

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en THF

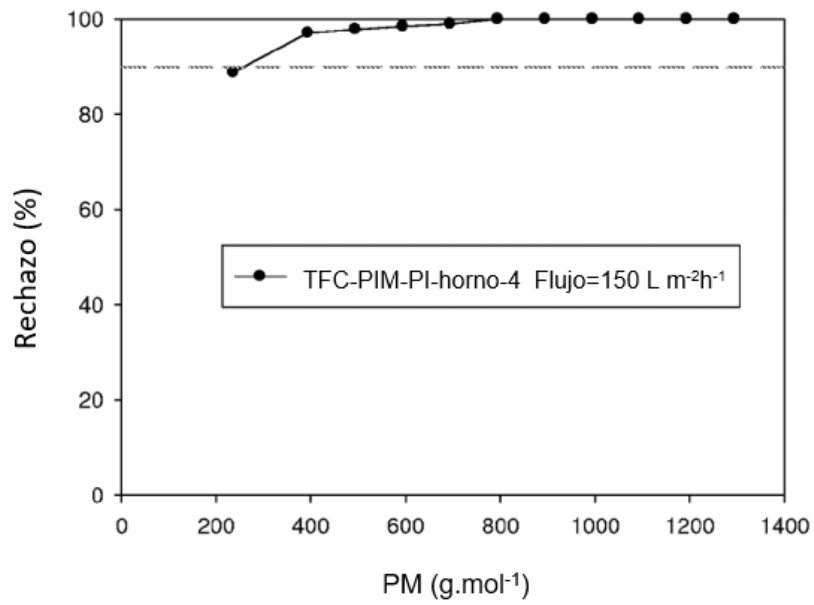


Figura 7

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en THF

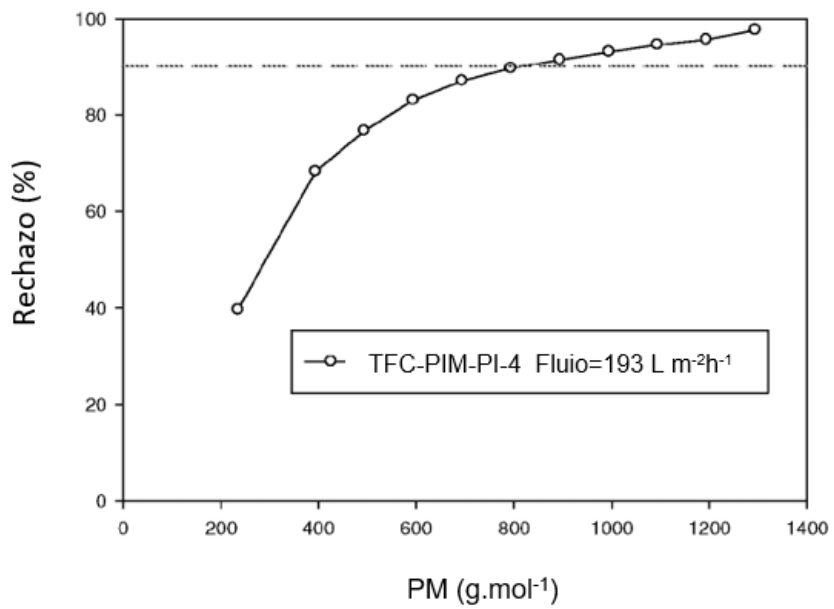


Figura 8

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en tolueno

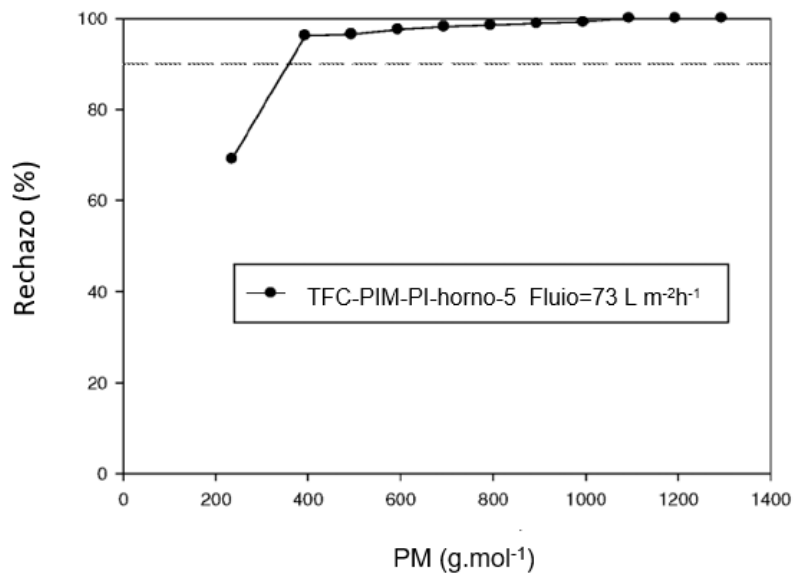


Figura 9

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en tolueno

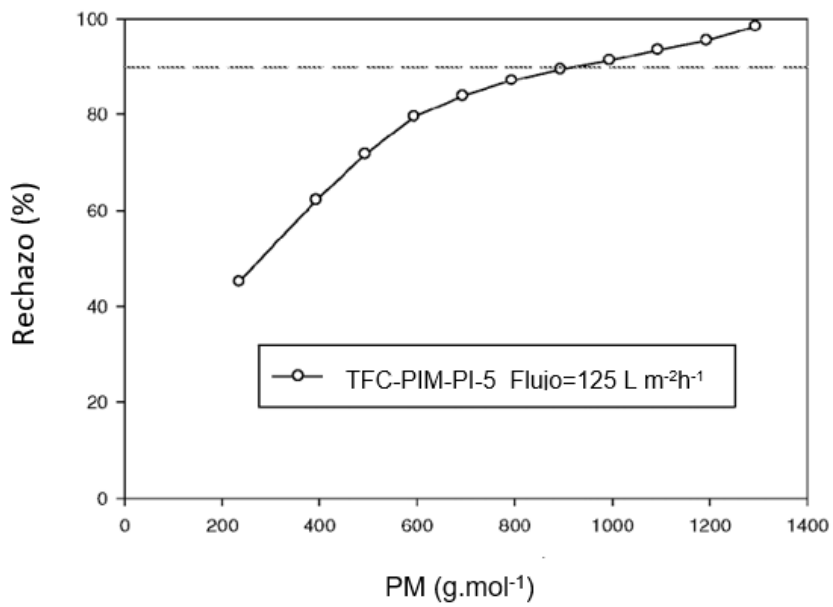


Figura 10

Rechazo para membranas TFC-PIM-PEEK en solución de PS en THF

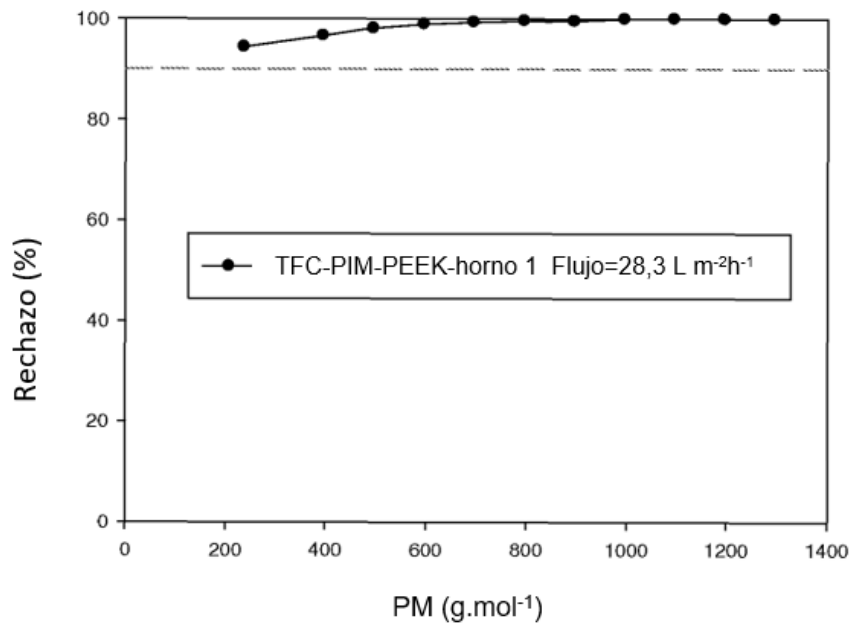


Figura 11

Rechazo para membranas TFC-PIM-PEEK en solución de PS en acetona

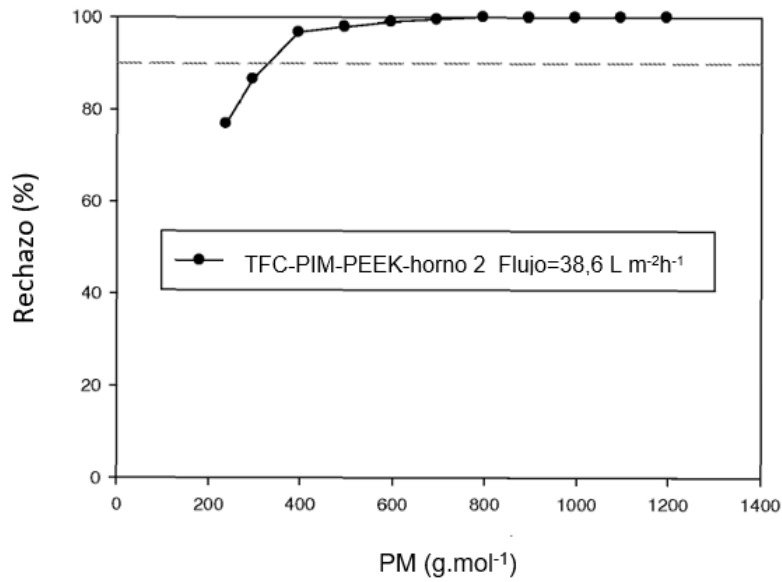


Figura 12

Rechazo para membranas TFC-PIM-PEEK en solución de PS en tolueno

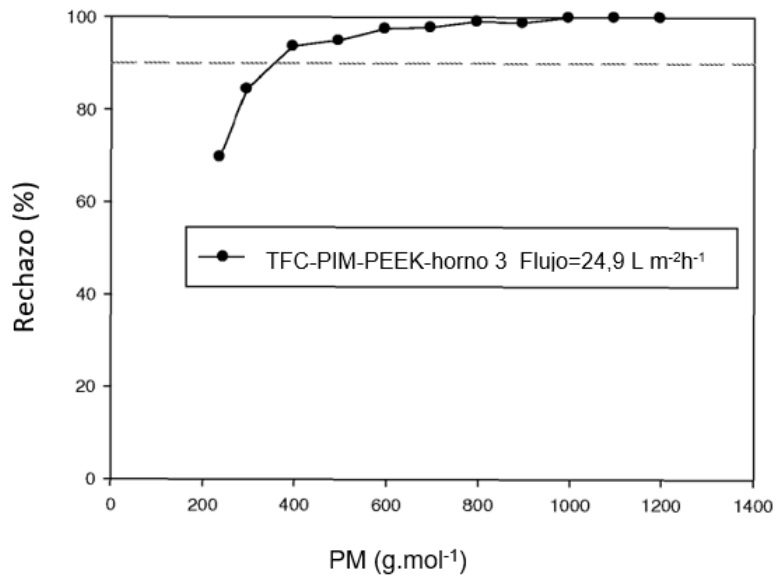


Figura 13

Rechazo para membranas TFC-PIM-PEEK en solución de PS en heptano

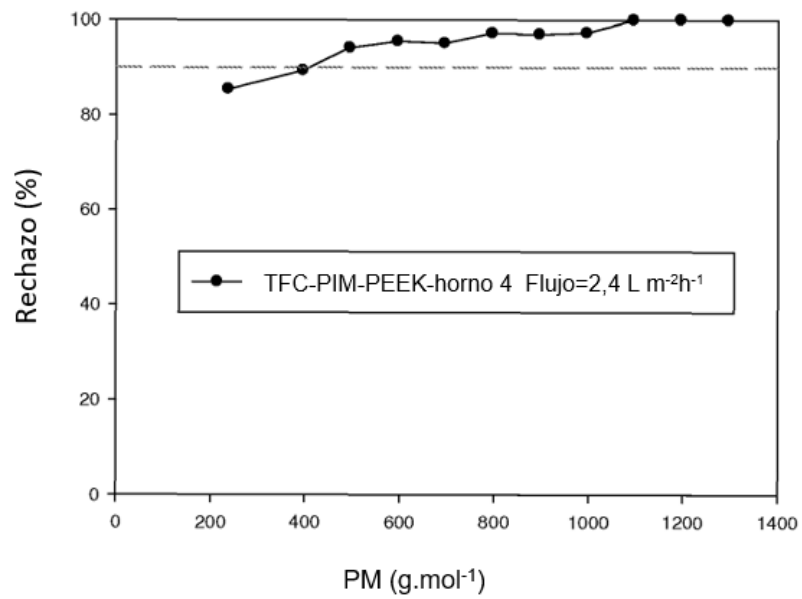


Figura 14

Rechazo para membranas TFC-PIM-PBI en solución de PS en THF

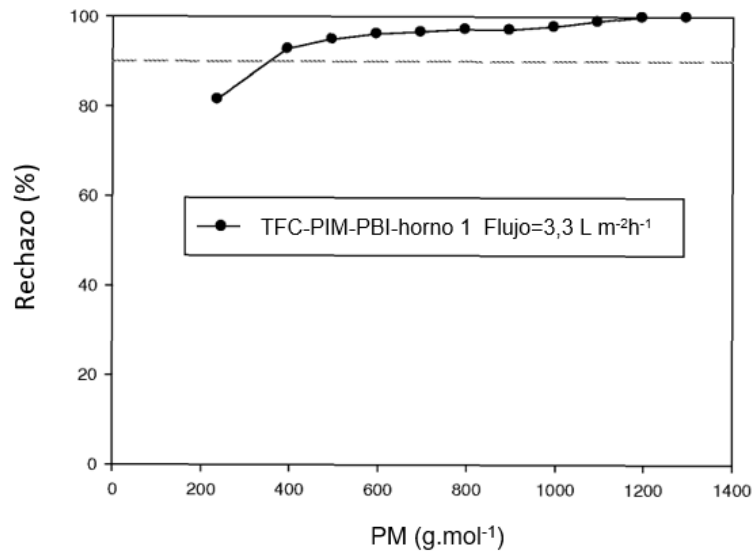


Figura 15

Rechazo para membranas TFC-PIM-PI en solución de PS en acetona

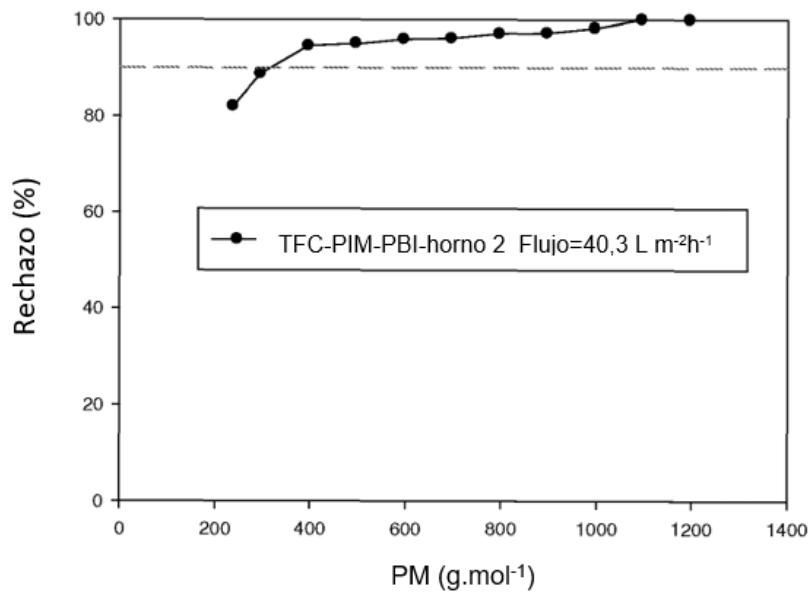


Figura 16

Selectividad vs. Permeabilidad al gas

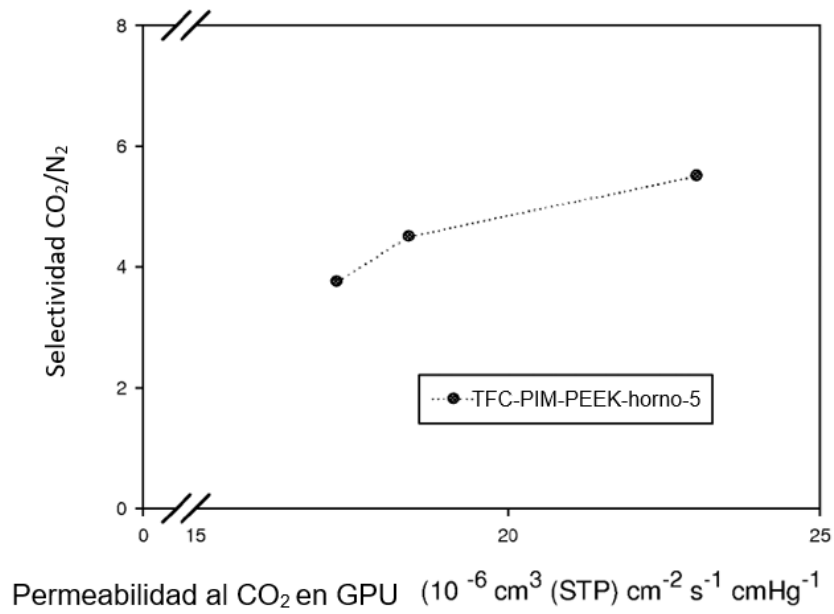


Figura 17 (a)

Selectividad vs. Permeabilidad al gas

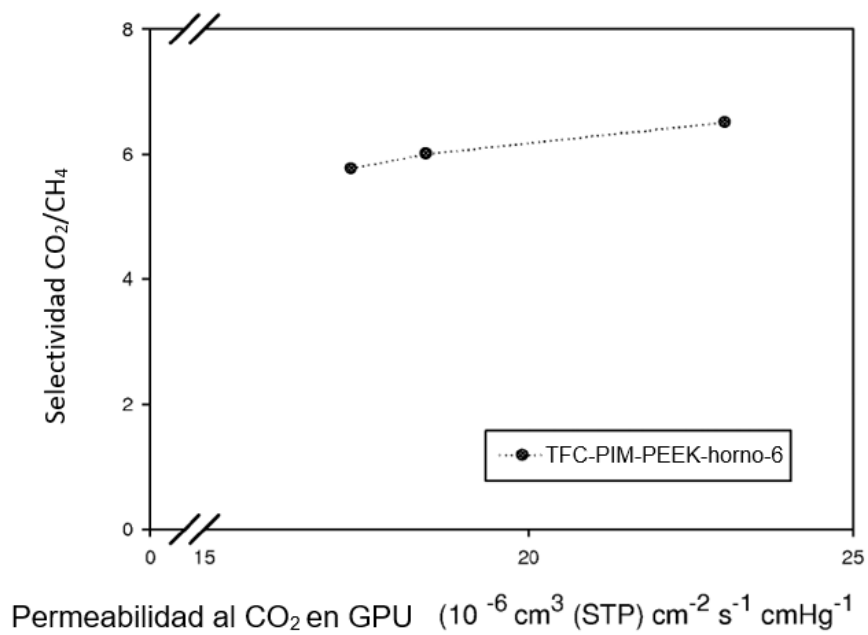


Figura 17 (b)

Selectividad vs. Permeabilidad al gas

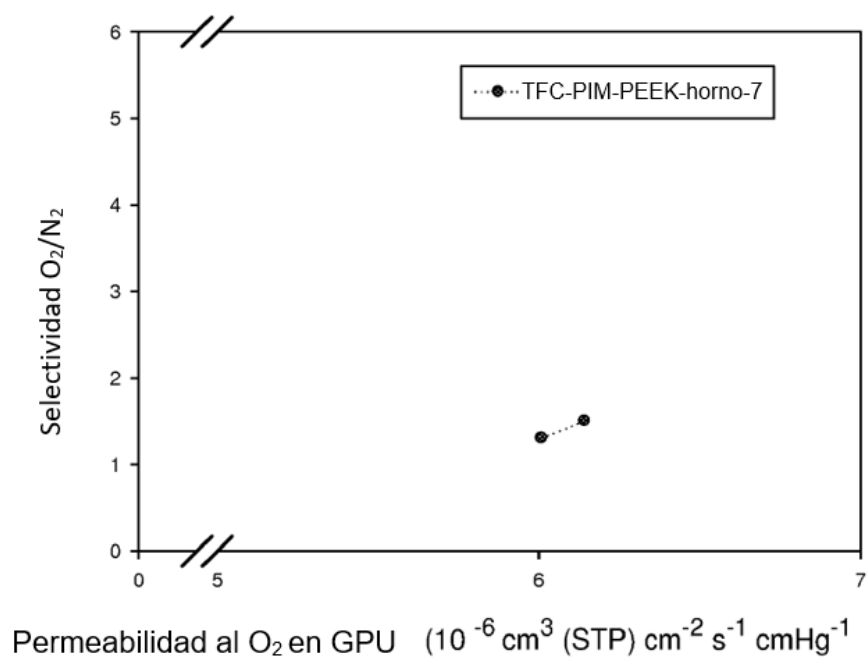


Figura 17 (c)