

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 94 764


REQUERENTE: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, britânica, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS"

INVENTORES: David Frank Lewis e Howard Matthew Colquhoun

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Grã-Bretanha em 19 de Julho de 1989, sob o n.º. 89 16441.2.

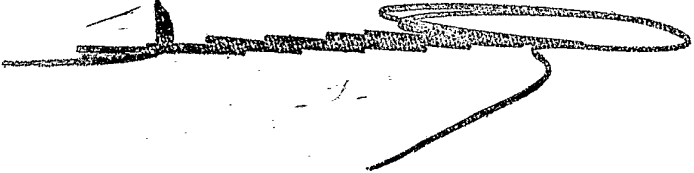


Descrição referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra, (inventores: David Frank Lewis e Howard Matthew Colquhoun, residentes na Inglaterra), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS"

DESCR I Ç Ã O

Esta invenção refere-se a um processo para a preparação de membranas, particularmente de membranas microporosas, adequadas para utilização em filtração.

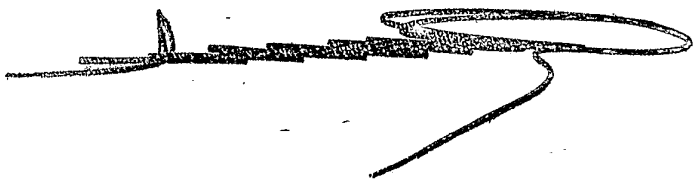
As membranas de ultrafiltração e microfiltração podem ser preparadas por um processo bem estabelecido de inversão de fase de solvente desenvolvido por Loeb e Sourijian (Adv. Chem. Ser. 38, 117, 1963). Nesse processo é dissolvido um polímero escolhido num solvente e posteriormente ele é precipitado por adição de um não solvente em condições controladas. Os polímeros que têm sido utilizados nesse processo incluem o acetato de celulose, poliimidaz, plifluoreto de vinilideno, polissulfonas, poliéterétercetona sulfonada amorfa, e poliamidas. Os solventes que têm sido utilizados nesse processo incluem a acetona, sulfóxido de dimetilo, dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metilpirrolidinona, ácido sulfúrico concentrado, e solução aquosa de ácido clorídrico.



Para essas membranas, é sabido que o tamanho e densidade de poros nelas existentes são dependentes da concentração da solução de polímero utilizado no processo acima mencionado e no processo ali referido para a formação de poros, por exemplo sais, açúcares, e polietileno glicóis de baixo peso molecular (H Stratthman em "Material Science of Synthetic Membranes", Lloyd, ACS 269, 1984).

As membranas de ultrafiltração e microfiltração podem também ser preparadas pelo processo designado por "inversão de fase térmica" descrito com maior pormenor em "Synthetic Polymer Membranes, a Structural Perspective", Second Edition, R R Kesting, J Wiley and Sons, New York pág. 261-4. Esse processo compreende a dissolução do polímero a alta temperatura num solvente latente para ele, arrefecimento da solução resultante para precipitar a membrana e a remoção do solvente latente da membrana, Como exemplos de polímeros que têm sido utilizados nesse processo podem ser mencionados entre outros polietileno, polipropileno, policarbonato e polícloreto de vinilo.

As membranas preparadas a partir dos polímeros acima mencionados tendem a sofrer de uma ou mais das seguintes desvantagens. Por exemplo, eles podem apenas ser utilizados numa gama limitada de temperaturas, por exemplo, 0-90°C, eles são incapazes de sofrer a esterilização por vapor sobreaquecido, eles têm uma estabilidade química limitada em, por exemplo, ácidos, bases e agentes oxidantes, eles perdem resistência a raios- γ , são solúveis em, ou expandem-se em, solventes orgânicos, por exemplo a temperatura ambiente ou elevada.




Foi agora desenvolvido um processo para a preparação de membranas microporosas compreendendo pelo menos um polímero aromático parcialmente cristalino contendo na cadeia ligações de éter ou tioéter e cetona. O processo permite a preparação de membranas a partir de certos polímeros aromáticos de elevado ponto de fusão, por exemplo PEDK (tal como acima definido), cujas membranas não podem ser preparadas por processos térmicos conhecidos. As membranas preparadas pelo processo da presente invenção tendem a ter uma maior cristalinidade do que as feitas do mesmo polímero até agora utilizado, por exemplo por meio do processo de inversão de fase de solvente acima mencionado. O processo da presente invenção permite a preparação de membranas numa forma adequada, a partir de uma solução de polímero num solvente latente de polímero. Como exemplos dessas formas adequadas podem ser mencionadas entre outras tubos, formas capilares ou chapa.

Além disso, foi verificado que as membranas preparadas pelo processo da presente invenção ultrapassam muitas das desvantagens das membranas conhecidas. Essas membranas podem ter (i) um tamanho de poros que permite a sua utilização em ultrafiltração e como substrato poroso para membranas de separação de misturas de gases, pervaporização e osmose inversa, ou (ii) um tamanho de poros que permite a sua utilização em microfiltração.

De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção é proporcionado um processo para a preparação de uma membrana microporosa compreendendo um polímero aromático pelo menos parcialmente cristalino contendo em cadeia ligações de (a) éter ou tioéter e (b) cetona caracterizado por compreender as fases de

- (A) dissolver-se o polímero num seu solvente latente,
- (B) conferir-se á solução uma forma pretendida,
- (C) deixar-se ou fazer-se arrefecer a solução com a forma



pretendida de maneira a precipitar-se uma membrana de forma, tamanho, dimensões e porosidade apropriados, e (D) remover-se o solvente latente dela.

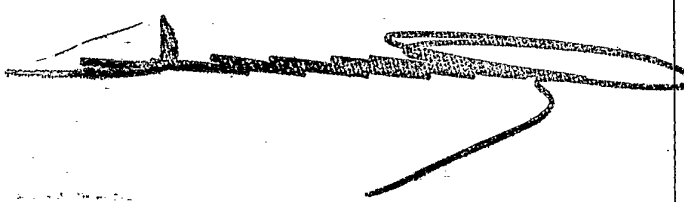
Variando as condições em que se efectua o processo de acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, o especialista, por experimentação, será capaz de preparar, entre outras, membranas assimétricas ou membranas isotrópicas.

Por "membranas isotrópicas" pretende-se designar membranas em que a estrutura e tamanho de poros permanecem essencialmente constantes em toda a membrana.

Por "membranas assimétricas" pretende-se designar membranas em que existe uma variação de tamanho de poros na espessura das membranas.

De acordo com um segundo aspecto da presente invenção é proporcionado um processo para a preparação de uma membrana microporosa caracterizado por compreender um polímero aromático parcialmente cristalino contendo pelo menos ligações de (a) éter ou tioéter e (b) cetona na estrutura do polímero.

Por "parcialmente cristalino" tal como referido no primeiro aspecto da presente invenção pretende dizer-se que o índice de cristalinidade é de pelo menos cerca de 5% e tipicamente acima de 15% de fracção em peso. As membranas preparadas pelo processo da presente invenção a partir de certos polímeros têm muitas vezes uma cristalinidade superior a 40%; quando se utilizam alguns polímeros no processo de inversão de fases líquidas as membranas assim preparadas têm tipicamente uma cristalinidade inferior a 40%.



Por "altamente cristalino" tal como referido no segundo aspecto da presente invenção pretende dizer-se uma cristalinidade superior a 40%.

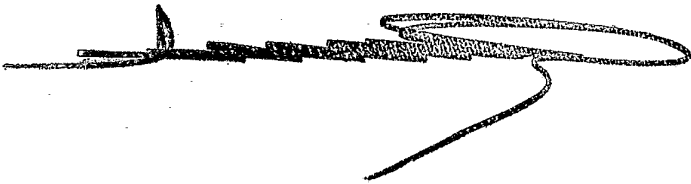
Foi descoberto com surpresa que as membranas de acordo com o segundo aspecto da presente invenção são frequentemente flexíveis. Por "flexível" pretende-se dizer que uma membrana pode ser dobrada, frequentemente por muitas vezes, de 180° sem fractura.

Como exemplos de polímeros que podem ser utilizados no processo do primeiro aspecto da presente invenção podem ser mencionados entre outros polímeros parcialmente cristalinos, com as fórmulas I-IX dos desenhos anexos.

Embora o polímero seja de preferência um homopolímero, por exemplo o representado pelas fórmulas I-IX, por exemplo PEEK ou PEK, não é excluída a possibilidade de poder ser um copolímero por exemplo PEEK/PEK, PEEK/PES, PEK/PES, PEEK/PEES, em que as subunidades de copolímero PES e PEES são representados pelas fórmulas X e XI respectivamente nos desenhos anexos.

Cada um desses tipos de polímeros são aqui referidos por conveniência pelo nome trivial referido nos desenhos.

Deve notar-se que quando o polímero utilizado na Fase A do processo de acordo com o primeiro aspecto da presente invenção, ou o polímero que constitui a membrana microporosa de acordo com o segundo aspecto da presente invenção, é um copolímero a natureza e percentagem molar do "comonomero" serão escolhidos de forma a que não diminua a cristalinidade do copolímero e (ii) as ligações interaromáticas dele não são hidrolisáveis nas condições de preparação e utilização



da membrana microporosa. Como exemplos de unidades de comonomeros podem ser mencionadas entre outras sulfonas aromáticas, sulfuretos e biarilos.

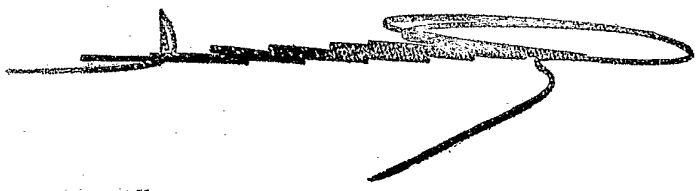
Não é excluída a possibilidade de a membrana porosa de acordo com a presente invenção poder compreender uma mistura de um polímero aromático pelo menos parcialmente cristalino contendo ligações de cadeia de éter ou tio-éter e cetona com um polímero adicional que não é extraído na Fase D do processo (polímero não extractável por exemplo um segundo polímero aromático parcialmente cristalino).

Deve notar-se que quando os polímeros com as fórmulas I-IX contêm um ou mais substituintes não devem indevidamente reduzir ou impedir a cristalinidade do polímero.

"Solvente latente" é mais claramente definido em "Synthetic Polymer Membranes, a Structural Perspective", Segunda Edição, R R Kesting, J Wiley and Sons, New York nas pag. 216-2.

O solvente latente deve ser um bom solvente para o polímero a alta temperatura, o que significa dizer acima de cerca de 50°C abaixo do ponto de fusão do polímero, e um solvente fraco a baixa temperatura, por exemplo entre a temperatura ambiente a 100°C. Ele deve ser essencialmente estável e não volátil a temperatura a que o processo da presente invenção é efectuada, por exemplo a cerca de 400°C. Tipicamente, o polímero é solúvel nele a cerca de 320-340°C.

Como exemplos de solventes latentes para utilização no processo da presente invenção podem ser mencionados entre outros compostos contendo vários anéis aromáticos, por exemplo tetrafenilos, ou hexafenilos ou de preferência



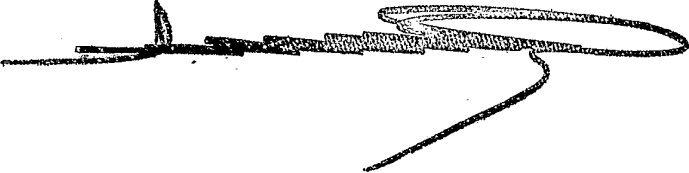
compostos poliaromáticos, por exemplo os representados pelas fórmulas XIII-XVI nos desenhos anexos.

Os solventes ilustrados nas fórmulas XIII-XVI podem conter um ou mais substituintes adequados, por exemplo um halogeneto. O ou os substituintes adequados, quando presentes, não devem prejudicar indevidamente o funcionamento do solvente latente, por exemplo diminuir a estabilidade térmica ou aumentar a sua volatilidade.

O solvente latente será escolhido tendo em conta entre outros o ponto de fusão do polímero, capacidade do solvente latente para dissolver o polímero a uma temperatura adequada, e a sua estabilidade termo-oxidante a temperaturas de processamento adequadas. A concentração do polímero no solvente latente antes da formação de película é tipicamente de 10-50% em peso de polímero e 90-50% de solvente latente oligomérico, de preferência cerca de 20% de polímero e cerca de 80% de solvente latente.

A solução para utilização na Fase A do processo da presente invenção é formado por dissolução do polímero, tipicamente em forma de partículas, no solvente latente numa atmosfera inerte, a uma temperatura e tempo suficientes para essencialmente dissolver completamente o polímero. Pode ser adicionado um agente formador de poros, por exemplo um sal inorgânico, um composto orgânico ou um polímero orgânico ou inorgânico nele solúvel, por exemplo uma polissulfona aromática ou um silicone.

Na Fase B do processo da presente invenção em que é necessária uma maior viscosidade, por exemplo por extrusão, sendo utilizada uma temperatura inferior quando for pretendida uma menor viscosidade, por exemplo para formação de fibras, será utilizada uma temperatura superior.



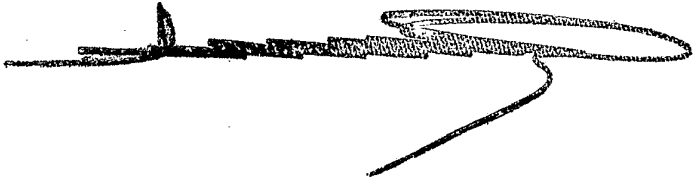
Não é excluída a possibilidade de se poder utilizar um outro solvente latente em combinação com o primeiro solvente latente na Fase A do processo de acordo com a presente invenção, com a condição de que quando ele é utilizado ele não prejudique indevidamente o poder solvente do primeiro solvente latente ou reagir indevidamente com o polímero na presença do solvente latente.

Quando a membrana microporosa flexível de acordo com o segundo aspecto da presente invenção é uma membrana em folha ela é tipicamente formada por moldagem, por exemplo injeção ou compressão, vazamento ou extrusão da solução de polímero como película fina, tipicamente com uma espessura entre 20 e 500 um. A membrana pode opcionalmente ser suportada por um tecido ou folha porosa que pode suportar as condições de processo, por exemplo de PTFE, fibra de carbono ou aço inoxidável.

Alternativamente, a membrana pode não ser suportada e nesse caso a película pode ser moldada em, ou extrudida em, uma superfície não porosa, por exemplo em tambor ou banda de aço inoxidável ou PTFE ou uma folha de vidro. O solvente latente pode ser extraído a partir da membrana antes de ela ser removida da superfície acima mencionada.

Não é excluída a possibilidade de a membrana poder conter um reforço de partículas, por exemplo vidro em pó, sílica fumada ou fibras de carbono cortadas, para além do polímero cristalino.

Quando a membrana microporosa flexível de acordo com o segundo aspecto da presente invenção é uma membrana capilar ela pode ser formada por extrusão da solução de polímero através do furo exterior de uma matriz coaxial. Através do bico interno da matriz coaxial passa um fluido adequado, por exemplo um gás ou líquido inerte, ou não solvente.

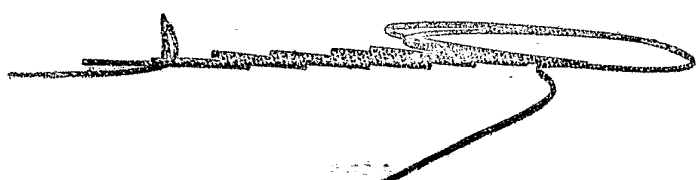


Na Fase C do processo de acordo com a presente invenção o polímero é precipitado permitindo ou fazendo o arrefecimento a uma taxa adequada da solução conformada, isto é película ou forma capilar. O especialista, por meio de experimentação simples, encontrará uma velocidade de arrefecimento adequada.

Na Fase D do processo de acordo com a presente invenção o solvente latente é removido da membrana por tratamento com um solvente adequado para ele, (de ora em diante referido por conveniência como "solvente de lavagem"), por exemplo dimetilformamida (DMF) ou acetona, a uma temperatura adequada, por exemplo entre a temperatura ambiente e o ponto de ebulição do solvente de lavagem. Quando se utiliza um solvente de lavagem relativamente não volátil como por exemplo DMF, pode ser necessário um tratamento adicional com um meio orgânico mais volátil, por exemplo acetona, para remover traços de solvente de lavagem da membrana.

As membranas preparadas de acordo com o processo de acordo com a presente invenção tendem a ser altamente cristalinas, tipicamente acima de 40% em peso. Contudo, elas podem ser ainda ser tratadas, por exemplo, para aumentar a cristalinidade.

Como exemplos desse tratamento adicional para aumentar a cristalinidade podem mencionar-se entre outros o aquecimento do polímero seco acima da sua temperatura de transição vítrea, Tg, isto é recozimento; ou tratamento com um solvente aprótico polar, por exemplo dimetilformamida (DMF) ou dimetilacetamida (DMA). Quando for efectuado o tratamento com um solvente aprótico polar esse solvente pode ser depois removido por meio de um tratamento adequado por exemplo por lavagem com acetona.



Foi verificado com surpresa que a membrana microporosa de acordo com a presente invenção tem um índice superior de cristalinidade do que a membrana descrita no Pedido copendente de Patente Britânica nº. 8901672.9 e tem uma boa resistência e tenacidade. Além disso, foi verificado que a membrana de acordo com a presente invenção é menos frágil do que a estrutura de poliétercetona microporosa cristalina descrita na Especificação de Patente Europeia nº. O 297 744A.

Foi verificado que a membrana microporosa de acordo com a presente invenção pode ter diâmetros de poros entre 0,001 μm e 0,1 μm . Assim, elas podem ser utilizadas para ultrafiltração ou microfiltração.

A cristalinidade das membranas aqui descritas foi medida por uma técnica de DSC mais pormenorizadamente descrita por Blundell e col. Polymer, 1983, Vol. 24 (Agosto); pág. 953 ou por difracção de raios-x de grande ângulo como é descrito na publicação acima mencionada.

A presente invenção é ainda ilustrada com referência aos desenhos anexos. Nos desenhos:

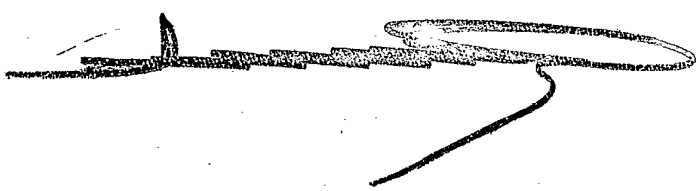
Figura 1: ilustra polímeros aromáticos de poliéter ou poliéter cetona;

Figura 2: ilustra unidades de comonómero adequados para incorporação nos polímeros ilustrados na Figura 1;

Figura 3: ilustra um certo copolímero para utilização na presente invenção;

Figura 4: ilustra solventes latentes para utilização na presente invenção;

As Figura 5 (a) e (b) são micrografias de microscopia electrónica de varrimento da superfície (4000 X) e da secção (15 000 X) respectivamente da membrana preparada no Exemplo 26;



A Figura 6 é uma representação esquemática do dispositivo utilizado no Exemplo 28.

As Figuras 7 (a) e (b) são micrografias de microscopia electrónica de varrimento da secção (100 X) e (1000 X) respectivamente da membrana de fibras ocas preparada no Exemplo 28; e as Figuras 8 (a) e (b) são micrografias de microscopia electrónica de varrimento da superfície interna (2 500 X) e da superfície externa (2 500 X) respectivamente da membrana de fibras ocas preparada no Exemplo 28.

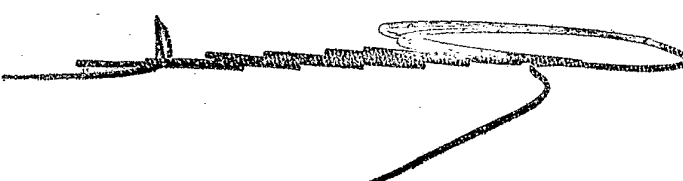
Na Figura 1, as fórmulas I-VII representam polímeros de poliéter cetona e as fórmulas VIII e IX representam polímeros de politioéter cetona.

Na Figura 2, as fórmulas X e XI representam polímeros aromáticos contendo ligações em cadeia de éter e sulfona.

Na Figura 3, a fórmula XII representa um copolímero contendo ligações em cadeia de éter, cetona, sulfona e diarilo.

Na Figura 4, as fórmulas XIII e XIV representam solventes aromáticos latentes contendo ligações em cadeia de éter e sulfona, a fórmula XV representa um solvente latente heterocíclico e a fórmula XVI representa um solvente latente de éter aromático e oligomérico.

Na Figura 5, as micrografias de microscopia electrónica de varrimento revelam uma elevada porosidade á superfície e uma estrutura em rede aberta para a membrana preparada no Exemplo 26.



Na Figura 6, é mostrado um reservatório aquecido (1), dotado de uma admissão de azoto (2), um filtro (3) e uma fiandeira (4), em ligação operacional com uma bomba de injeção (5). É colocado um banho de refrigeração (6), dotado com dois rolamentos de baixo atrito (7), por baixo do reservatório aquecido (1) e um cilindro de enrolamento (8).

Durante a operação, é carregado azoto sob pressão através da admissão de azoto (2) no reservatório aquecido (1) para extrudir por fiação a solução (9) através do filtro (3), a partir da fiandeira (4) onde contacta com um agente gelificante interno bombeado pela bomba de injeção (5). O extrudido é puxado para cima dos cilindros de baixo atrito (7) no banho de refrigeração (6) e enrolado no cilindro de enrolamento (8).

A partir da Figura 7, pode verificar-se que a estrutura em rede aberta que se encontra na membrana em folha plana do Exemplo 26 é retida por uma membrana produzida sob a forma de uma fibra oca.

A partir da Figura 8, pode verificar-se que a superfície externa da membrana de fibra oca preparada no Exemplo 28 contem poros com um diâmetro médio muito menor (tipicamente 0,05-0,2 μm) do que os da superfície interna (tipicamente 0,5-2 μm).

A invenção é ainda ilustrada com referência aos seguintes Exemplos.

Exemplo 1

Este Exemplo ilustra a preparação de um solvente latente, 6-RES, com a Fórmula XIII, para utilização na presente invenção.

~~CONFIDENTIAL~~

Foram agitados em conjunto dicloro dife-
nil sulfona (0,64 mol; 184,42 g), p-hidroxifenilo (228,76 g;
1,344 mol) e carbonato de potássio (2,944 mol; 406,9 g) em
dimetilformamida (1850 ml) em atmosfera de azoto sob refluxo
durante 24 horas, arrefeceu-se a mistura reaccional para 50°C
e deitou-se em seguida em água com gelo (3,7 l). O produto
obtido foi filtrado, lavado com água para retirar as bases e
seco para se obterem 353,8 g de um sólido branco fino (rendi-
mento de 99,7%). A recristalização do sólido branco de tolu-
eno (3 l) envolvendo o tratamento com carbono activado (10 g),
produziu 288,6 g de cristais brancos (81,4% de rendimento).
A recristalização dos cristais brancos de 2-etoxietanol (2 l)
produziu 271,1 g de cristais brancos (76,5% de rendimento),
P.F. 201,3°C.

A estrutura e pureza (>99%) dos cristais
brancos foram confirmadas por ensaios de Ressonância Magnética
Nuclear (RMN) e de Espectrometria de Massa (EM).

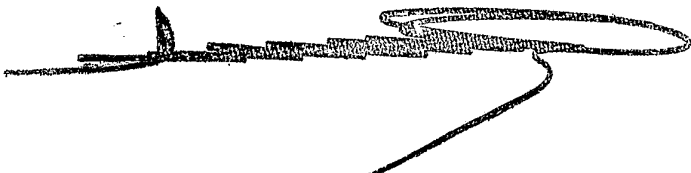
Exemplo 2

Este Exemplo ilustra a preparação de um
outro solvente latente, 6-RSE, com a Fórmula XIV, para utili-
zação na presente invenção.

Ele foi obtido a partir de p-cloro dife-
nil sulfona e p,p'-dihidroxi difenilo por meio de um procedi-
mento semelhante ao referido no Exemplo 1. A estrutura e pure-
za (>98%) do produto foram confirmadas por ensaios de RMN e
EM.

Exemplo 3

Este Exemplo ilustra a preparação de
ainda outro solvente latente, uma di-imida isto é, 6-RIS, com
a Fórmula XIII, para utilização na presente invenção.



Foram aquecidos sob refluxo anidrido ftálico (0,833 mol; 123,32 g), 4,4'-di-(3-amino-fenoxi)-difenil sulfona (0,416 mol; 180 g) e xileno (2100 ml) num frasco equipado com um dispositivo de Bean Stark para recolher a água que era produzida pela reacção.

Passadas 5 horas parou a libertação de água e a solução de xileno foi deixada arrefecer lentamente. O produto bruto foi separado por filtração, lavado com gasolina e seco para se obterem 331 g de cristais de cor castanha clara (rendimento de 87%).

Os cristais de cor castanha clara foram tratados á temperatura de refluxo com tolueno e carvão activado (20 g). A maior parte do produto cristalizava sob refluxo e foi recuperado com o carvão. A mistura foi extraída com xileno (3400 ml) sob refluxo e filtrada e evaporada para se obterem 120 g (rendimento de 41,7%) de cristais de cor creme claro, p.f. 220°C. A mistura e pureza (>99%) dos cristais de cor creme clara foram confirmadas por ensaios de RMN e de EM.

Exemplo 4

Este Exemplo ilustra a preparação de uma mistura de polímero e de um solvente latente de acordo com a Fase A do processo da presente invenção.

Foram carregados poliéterétercetona (ICI Victrex (RTM) PEEK 450P; viscosidade de fundido de 0,425 kNs/m² a 1000 s⁻¹ a 380°C; 11,57 g) e 6-RES (27 g) num tubo de vidro equipado com um agitador magnético e uma admissão de gases. O conjunto foi aquecido (forno eléctrico) gradualmente em azoto até ser obtida uma solução viscosa que foi deitada numa folha de alumínio para solidificar. Esta mistura solidificada foi partida e moída utilizando um moinho de ultracentrifugação de Glen Creston equipado com uma rede de 0,5 mm.

Exemplo 5

Este Exemplo ilustra a preparação de uma membrana de acordo com a presente invenção.

Uma amostra (4,3 g - 30% PEEK/70% 6-RES) da mistura obtida no Exemplo 6 foi colocada num molde e era constituída por um corte de 6 x 6 mm de folha de alumínio com 0,25 mm de espessura com chapas de suporte feitas de folha de alumínio e colocada entre placas de suporte de aço inoxidável com 203 mm x 203 mm. Este conjunto foi prensado a 20 toneladas a 350-360°C de temperatura estabilizada durante 5 minutos, e em seguida foi deixada arrefecer lentamente por meio de sopragem de ar através das placas. A folha de alumínio foi cuidadosamente removida para se obter uma folha num dos lados da película opaca frágil.


A composição da película era de 40,2% de PEEK 450/59,8% de 6-RES.

Membrana

A película foi extraída por refluxo em dimetilformamida (DMF - 200 ml) durante 1 hora. A película tornou-se progressivamente mais flexível à medida que o solvente latente era extraído e a folha de alumínio restante foi removida após cerca de 5 minutos. A extração foi repetida com dois volumes frescos de DMF, e em seguida com acetona sob refluxo (duas vezes). A membrana foi seca em vazio a 90°C.

A análise de enxofre indicava que não havia solvente latente residual detectável.

Foi montado um disco plano de membrana numa célula de Sartorius SM 16223. A membrana foi em primeiro lugar submetida a acetona a 2 bar para molhar os poros da mem-



brana e em seguida em água desionizada de 18 M μ . A membrana tinha um fluxo de água limpa a 2 bar de 17,5 l/m² hora (litros/metro quadrado de superfície de membrana por hora).

Os fluxos de acetona e azoto a 2 bar eram de respectivamente 29,6 e 2,13 x 10⁴ l/m².hr.

A análise de DSC de Mettler de uma amostra de membrana revelou um ponto de fusão de T_f = 347,1°C, um calor de fusão de $\Delta H_f = 68,3$ J/g. Se o calor de fusão de PEEK for de 130 J/g (ver a referência atrás mencionada de Blundell), a membrana tem uma cristalinidade de 52,6%. Esta é superior à cristalinidade de PEEK a partir do fundido, que é tipicamente de cerca de 30%.

Exemplo 6

Este Exemplo ilustra uma outra membrana de acordo com a presente invenção.

Foi repetido o procedimento referido no Exemplo 6 com a excepção de a mistura consistir em 20% em peso de PEEK 450/80% de 6-RES em vez de 30% em peso de PEEK 450/70% de 6-RES. A composição da película moldada por compressão antes da extracção era de 29,7% em peso de PEEK 50/70,3% de 6-RES.

O fluxo de água foi determinado como referido no Exemplo 2 e foi verificado ser de 319 l/m².hr a 2 bar. O fluxo de azoto foi verificado ser de 1,74 x 10⁵ l/m².hr a 2 bar.

Além disso foi verificado que a membrana tinha uma rejeição de uma suspensão aquosa a 0,1% de látex de poliestireno com um diâmetro de partícula de 0,05 μ m.

Exemplo 7

Este Exemplo ilustra ainda uma outra membrana de acordo com a presente invenção.

Foi repetido o procedimento referido no Exemplo 6 com a exceção de a mistura consistir em 40% em peso de PEEK 450/60% de 6-RES em vez de 30% em peso de PEEK 450/70% de 6-RES. A composição da película era de 50,6% em peso de PEEK 450/49,4% de 6-RES.

O fluxo de água, determinado como referido no Exemplo 2, foi verificado ser de 2,43 l/m².hr a 2 bar. O fluxo de azoto foi verificado ser de 4,5 x 10² l/m².hr a 2 bar.

Exemplos 8-11

Estes Exemplos ilustram o processo de acordo com a invenção utilizando outros solventes latentes.

Foi repetido o procedimento referido no Exemplo 6 com a exceção de serem utilizados os solventes latentes, misturas e suas concentrações que se apresentam na Tabela 1, em vez de 30% em peso de PEEK/70% de 6-RES.

O fluxo de azoto foi medido utilizando uma célula de Sartorius SM 16223.

Tabela 1

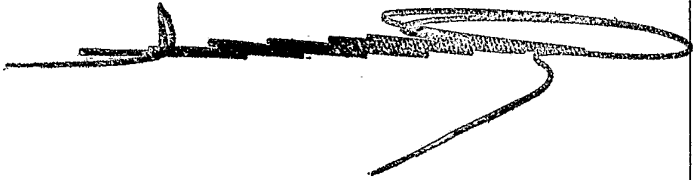
Exemplo Nº.	Solvente Latente	Mistura		Película % p/p PEEK 450	Fluxo de Azoto (l/m ² /hr e 2 bar
		% p/p Solvente Latente	% p/p PEEK 450		
8	6-RSE	70	30	34.9	6.4x10 ⁴
9	6-RIS	60	40	47.5	8.0x10 ³
10	"	70	30	40.9	3.85x10 ⁴
11	"	80	20	31.1	1.54x10 ⁵

Exemplo 12

Este Exemplo ilustra o processo e a membrana de acordo com a presente invenção.

Foram carregados poliéterétercetona (ICI Victrex (RTM) PEEK 450P; 9,4 g) e 6-PPE (Monsanto OS-138 (RTM); 37,6 g) num tubo de vidro equipado com um agitador de aço inoxidável, termopar e uma admissão de gases. A mistura foi aquecida (forno eléctrico) com agitação em azoto até ser obtida uma solução transparente ($\approx 340^{\circ}\text{C}$), que foi deitada numa folha de alumínio para se obter, por arrefecimento, uma folha opaca resistente com cerca de 3 mm de espessura. A composição da folha (em peso) era de 30,0% de PEEK e 70,0% de 6-PPE.

Foi moldado por compressão a uma temperatura estabilizada de 350-360°C e a 2 toneladas um quadrado (= 2,5 cm x 2,5 cm) cortado desta folha, entre duas folhas de




folha de alumínio com 0,25 mm de espessura utilizando um corte quadrado de 6 cm de lado de uma terceira folha daquelas como molde. Passados 5 minutos á temperatura de moldagem, a prensa foi arrefecida para 50°C em duas horas por sopragem de ar através das placas.

A folha de alumínio foi retirada do molde por dissolução por imersão em solução aquosa de ácido clorídrico a 15% em peso/volume, obtendo-se uma película resistente que foi extraída em acetona sob refluxo durante 3 horas para remover o solvente latente para se obter uma membrana resistente, flexível e microporosa.

A análise da membrana por calorimetria de varrimento diferencial (DSC) revelou um ponto de fusão do polímero de 350,8°C e um calor de fusão de 63,1 J/g. Dado o calor de fusão do PEEK ser de 139 J/g (ver documento acima referido de Blundell e col.), a cristalinidade do polímero que constituía a membrana era de 48,5%. Uma medida independente da cristalinidade por difracção de raios-X de grande ângulo deu um valor de 47,1%. O exame da membrana por microscopia electrónica de varrimento revelou uma estrutura que consistia numa rede uniforme e isotrópica de fibrilos interligados com cerca de 0,05 - 0,1 µm de diâmetro.

Foi cortado um disco (25 mm de diâmetro x 0,23 mm de espessura) da membrana e foi suportado num tecido de polietileno montado numa célula de Sartorius SM 16223. O fluxo de azoto, medido a 2 bar era de $1,24 \times 10^5$ l/m².hr. O disco foi em seguida molhado com acetona e o fluxo de acetona pura, medido a 2 bar era de 476 l/m². A acetona foi substituída por água sem deixar secar a membrana, e o fluxo de água pura, medido a 2 bar, era de 205 l/m².hr.



A membrana foi em seguida seca, e foram determinados os fluxos dos solventes sucessivamente para o tolueno ($217 \text{ l/m}^2.\text{hr}$), N-metil pirrolidona ($56 \text{ l/m}^2.\text{hr}$) e 1,1,1-tricloroetano (1,1,1-TCE) ($113 \text{ l/m}^2.\text{hr}$).

Foi cortado um segundo disco da membrana e foi utilizado para filtrar 20 cm^3 de uma suspensão aquosa a 0,1% de microesferas de 0,05 um de poliestireno marcado com substância fluorescente (Polysciences Fluoresbrite) a 2 bar. A rejeição das microesferas era de 100%. Dado que a ultrafiltração é convencionalmente considerada como envolvendo partículas inferiores a 0,1 um de diâmetro (ver por exemplo 'Handbook of Industrial Membrane Technology', M.C. Porter (Ed.), Noyes Publications, 1990; Preface) a membrana deste Exemplo pode ser utilizada como membrana de ultrafiltração.

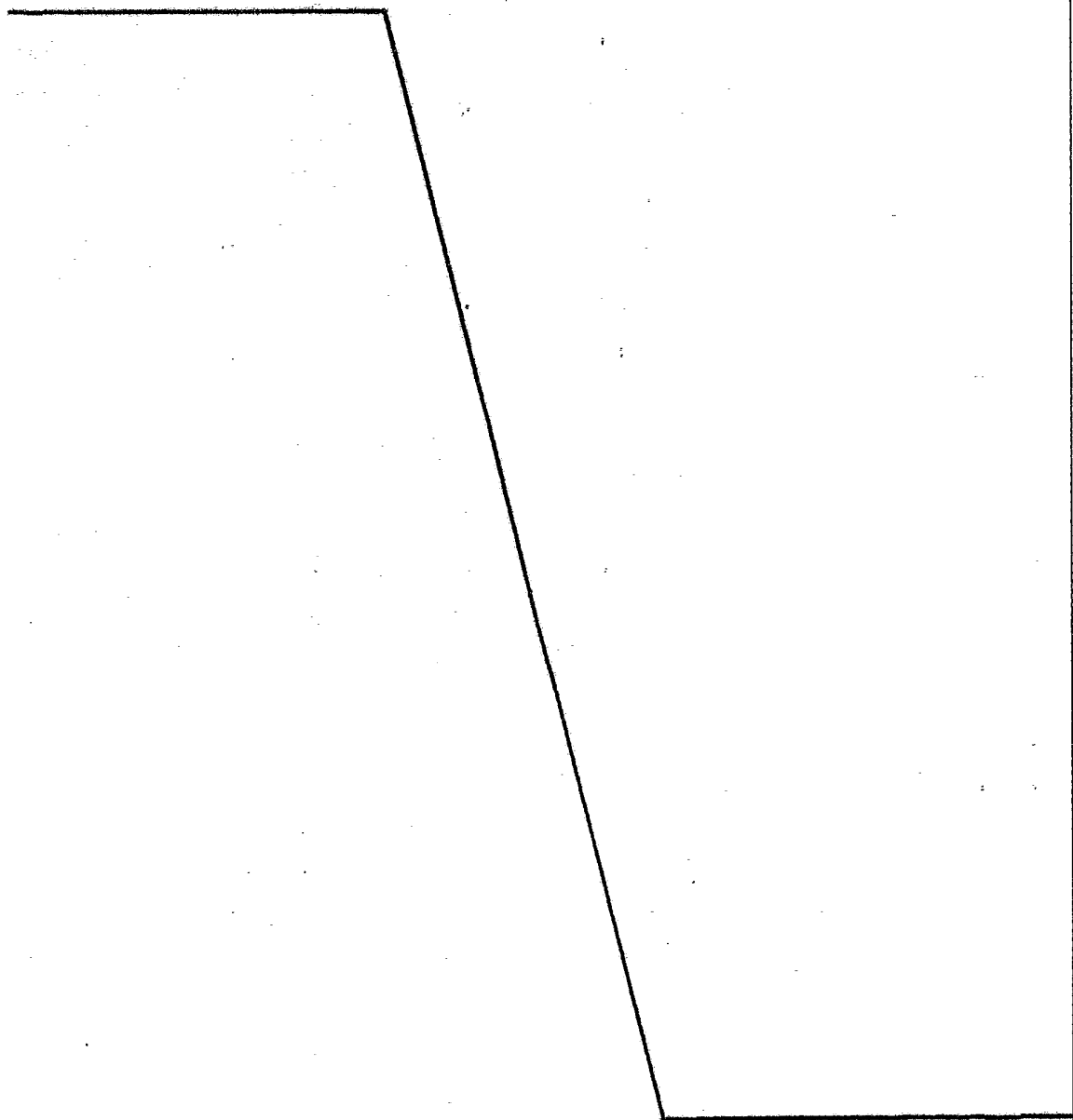
Exemplos 13-24

Estes Exemplos ilustram o processo e as membranas de acordo com a presente invenção obtidas de outros polímeros.

Os procedimentos de preparação e de caracterização descritos no Exemplo 13 foram repetidos com a exceção de terem sido utilizadas poliétercetonas aromáticas diferentes, incluindo um copolímero e uma mistura de homopolímeros, e foi utilizado o solvente latente 6-RES em vez de 6-PPE nos Exemplos 14-17, 20, 21 e 23-25 e utilizados diferentes proporções de polímero para solvente latente. O copolímero CO-SK utilizado no Exemplo 23 tinha a estrutura que se mostra na Fórmula XII, e no Exemplo 24 foi utilizada uma mistura 1:1 em peso dos dois homopolímeros PEEK 450P (estrutura I) e PEK 390 (estrutura II). O solvente de extração para 6-RES foi a DMF sob refluxo, seguido da acetona, e o 6-PPE foi extraído utilizando apenas acetona sob refluxo.



A Tabela 2 mostra exemplos de membranas de ultrafiltração (Exemplos 17, 19, 23 e 25) e membranas de microfiltração (Exemplos 15, 16, 19 e 24). Os aerossóis de ouro com diâmetro de partícula de 0,03 μm e 0,006 μm utilizados para caracterizar as membranas preparadas nos Exemplos 23 e 25 foram obtidos de Janssen Aurobeads (RTM), G30 e G5 respectivamente. As restantes membranas que se apresentam na Tabela 2 foram caracterizadas utilizando suspensões aquosas de microesferas de poliestireno, como é descrito no Exemplo 13.



T A B E L A 2

Exem- plo	Solven- te	Polímero	Pelícu- la % p/p Solven- te Lan- tente antes da ex- tracção	Fluxo de Azoto (2 bar) (1/m ² /hr)	Fluxo de Aceto- na (2 bar) (1/m ² - /hr)	Fluxo de Água (2 bar) (1/m ² - /hr)	Fluxo de Tolue- no (2 bar) (1/m ² - /hr)	Fluxo de MMP (2 bar) (1/m ² - /hr)	Fluxo de 1,1,1- TCE (2 bar) (1/m ² - /hr)	100% de Rejei- ção de Partí- culas (µ)	Crista- linida- de (%)	
											DSC	XRD
13	6-RES	PEEK 450P	84.4	5.00x10 ⁶	-	46.200	a	a	a	4,3	46.1	a
14	"	"	78.3	3.76x10 ⁵	2.248	928	a	a	a	a	52.5	a
15	"	"	77.0	2.51x10 ⁵	1.449	582	a	a	a	0,25	a	a
16	"	"	71.9	2.27x10 ⁵	920	365	431	104	248	0.05	47.2	49.8
17	6-PPE	"	76.5	2.30x10 ⁵	1.034	425	a	a	a	0.25	47.3	a
18	"	"	68.1	9.24x10 ⁴	308	133	a	a	a	0.05	a	a
19	6-RES	PEK 390	71.3	5.93x10 ⁴	162	75	a	a	a	a	a	a
20	"	"	64.2	5.14x10 ⁴	135	64	111	14	34	a	a	49.0
21	6-PPE	"	61.4	5.29x10 ⁴	169	73	79	19	37	a	a	46.0

(Continuação da Tabela nº 2)

22	6-RES	CO-SK	74.6	1.04×10^5	296	124	141	17	56	0.03	a	a
23	"	PEEK/PEK	79.4	1.79×10^5	978	409	a	a	a	0.25	a	a
24	6-RES	PEEK 450P	49.4	6.5×10^3	-	2.4	a	a	a	0.005	a	a

a : Não medida;

b : Aerosol de ouro;

partículas : poliestireno com a exceção dos Exemplos 23 e 25;

XRD : Difração de raios-x

DSC: Calorimetria de varrimento diferencial



Exemplo 25


Este Exemplo ilustra a preparação de uma membrana microporosa de acordo com a presente invenção por vazamento.

Foi preparada uma solução de PEEK 450P (7,05 g) em 6-PPE (39,5 g) em azoto a 350°C, da forma descrita no Exemplo 13, e esta solução (contendo 15% em peso de polímero) foi vazada numa folha de alumínio para se obter uma película que, após arrefecimento e extracção em acetona sob refluxo, produziu uma membrana microporosa resistente com a espessura de 0,84 mm. As micrografias de microscopia electrónica de varrimento (Figura 5) da superfície e da secção da membrana, revelaram a sua porosidade superficial muito elevada e a estrutura de rede fibrilar. Esta membrana tinha um fluxo de acetona, medido a 2 bar de 1932 l/m².hr e um fluxo de água, medido a 2 bar de 785 l/m², e deu uma rejeição de 100% de látex de poliestireno de 0,5 um. A membrana podia ser dobrada repetidamente de 180° sem fracturar, enquanto que em contraste, uma membrana com espessura semelhante preparada da forma descrita na Especificação da Patente Europeia nº 0 297 744 (Exemplo 6, Tabela 2, Lote 10) provou ser extremamente frágil, e fracturava por dobragem a menos de 90°.

Exemplo 26

Este Exemplo ilustra uma membrana de acordo com a presente invenção constituída por partículas inorgânicas.

Foi preparada uma solução de polímero como referido no Exemplo 13 a partir de uma mistura de PEEK 450 (9,4 g) e 6-PPE (37,6 g), com a excepção de se ter adicionado sílica fumada (Degussa Aerosil 300, 1,0 g) como carga de reforço em partículas. Após moldagem por compressão e extrac-



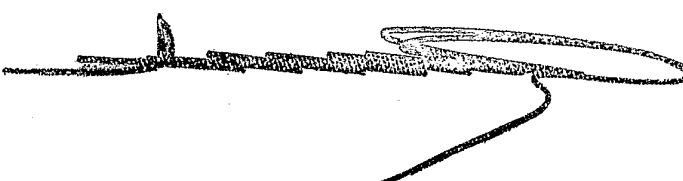
ção da forma descrita no Exemplo 13, a membrana contendo sílica resultante revelava um fluxo de acetona, medido a 2 bar de 229 l/m².hr e um fluxo de água pura, medido á mesma pressão de 107 l/m². Os fluxos dos solventes orgânicos foram determinados á mesma pressão para o tolueno (105 l/m²), N-metil pirrolidona (23 l/m²), e 1,1,1-tricloroetano (56 l/m²).

Exemplo 27

Este Exemplo ilustra uma membrana de acordo com a presente invenção sob a forma de uma fibra oca fiada.

Foi preparada uma solução a 26% em peso de PEEK 450P em 6-PPE por dissolução de uma parte do polímero (8,5 g) em solvente latente (24 g) a 340°C em atmosfera de azoto. Esta solução foi introduzida no reservatório aquecido (340°C) de uma unidade de fiação, que se mostra esquematicamente na Figura 6 e foi extrudida sob pressão de azoto através de uma fiadeira de tubo em furo de aço inoxidável (diâmetro do furo de 1,5 mm, tamanho do tubo de 0,55 mm de diâmetro exterior). Foi utilizada 'Santotherm 66' (uma mistura de terfenilos) como agente quelante interno, a uma taxa de injeção de 10 cm³/minuto. O extrudido foi arrefecido num banho de água fria, através uma saída de ar de 2 cm, e foi recolhido e extraído com acetona num extractor de "sohxlet" durante 8 horas para remover o solvente latente e o agente quelante interno.

Verificou-se que a membrana de fibras ocas resultante tinha uma espessura média de parede de 0,10 mm e dava um fluxo de azoto a 0,68 bar de $1,24 \times 10^5$ l/m²/hr, e um fluxo de acetona a 1 bar de 295 l/m²/hr. A observação da secção da membrana por microscopia electrónica de varrimento revelou uma estrutura fiobrilar interligada semelhante á observada nas membranas de folhas planas acima descritas no Exemplo 26, mas com a adição de uma película fina e finamente porosa



na fase exterior (embora não na interior) da membrana. As Figuras 7 e 8 são micrografias de microscopia electrónica de varrimento que mostram estas características, que em conjunto revelam uma estrutura assimétrica para esta membrana; sendo o diâmetro médio dos poros na superfície exterior muito menor do que o observado para o interior e superfície interna da membrana.

REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de uma membrana microporosa flexível que compreende um polímero aromático pelo menos parcialmente cristalino que possui na cadeia

- a) ligações de éter ou tioéter
- b) ligações de cetona,

caracterizado pelo facto de compreender as operações que consistem em

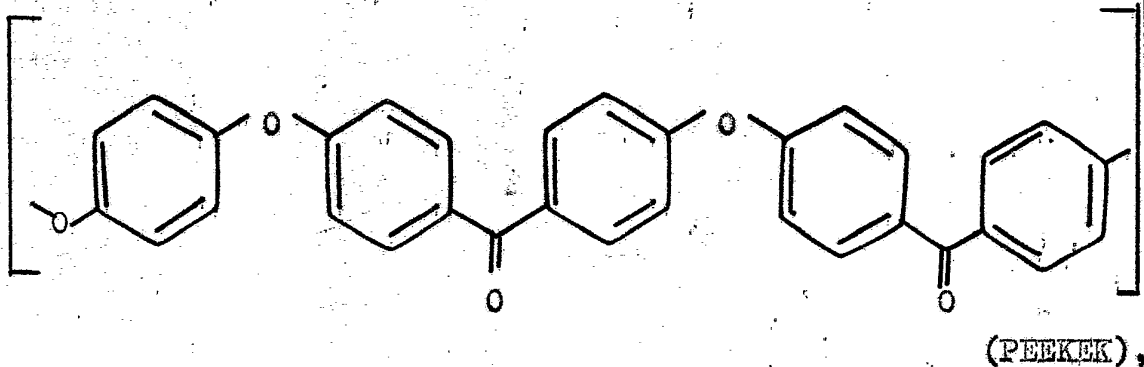
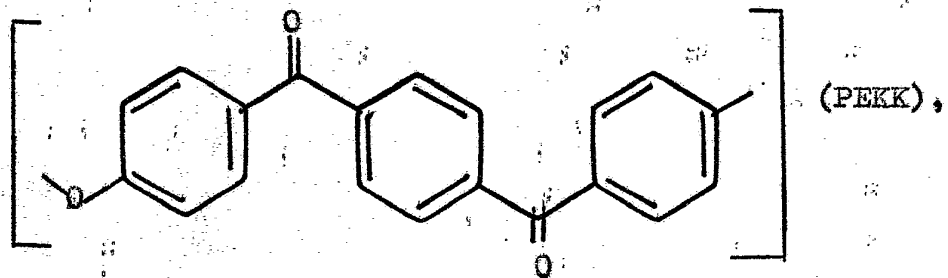
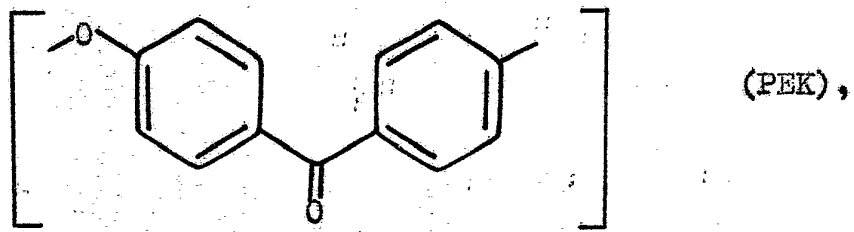
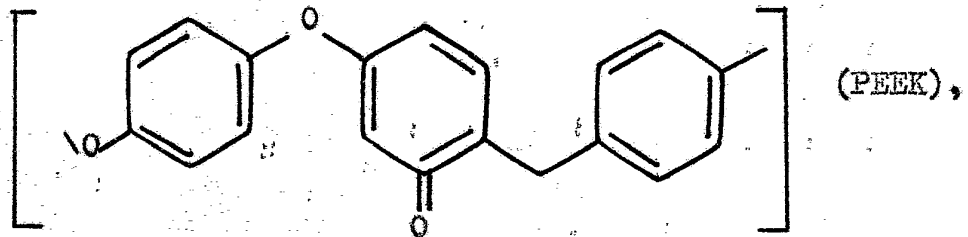
- A) dissolver-se o polímero num seu dissolvente latente;
- B) conferir-se à solução uma forma pretendida;
- C) deixar-se ou fazer-se arrefecer a solução com a forma pretendida de maneira a precipitar-se uma membrana de forma, tamanho, dimensões e porosidade apropriados; e
- D) remover-se o dissolvente latente dela por lavagem com pelo menos um dissolvente de lavagem.

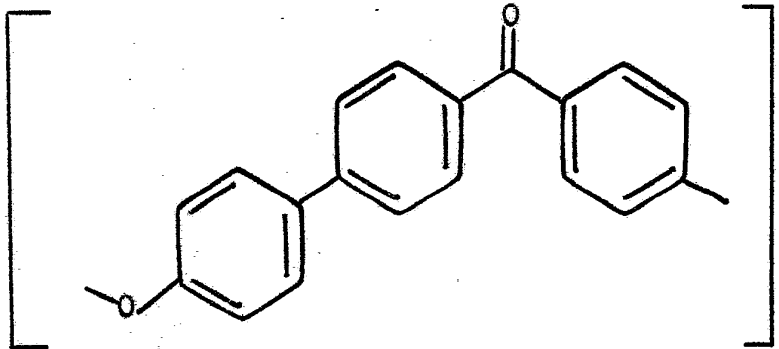
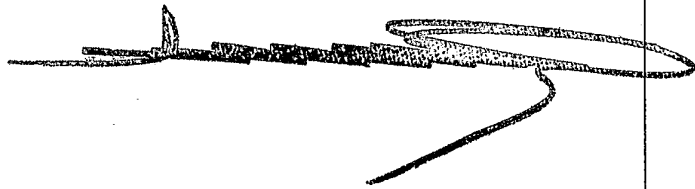
- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o polímero empregado na operação A ser um homopolímero.

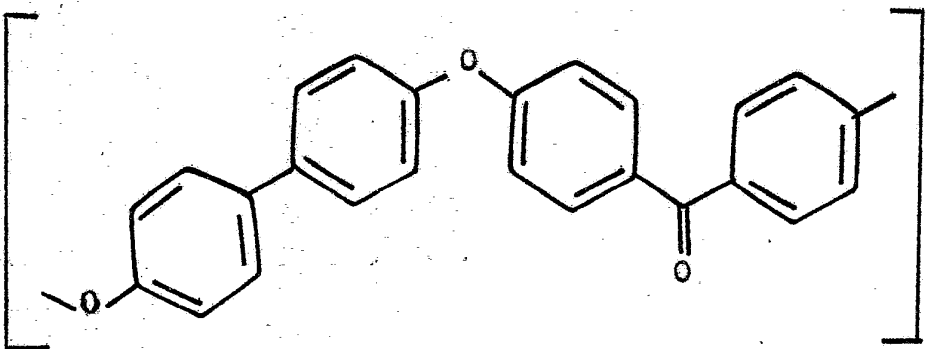
- 26 -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o polímero compreender unidades repetidas de pelo menos um dos grupos de fórmulas

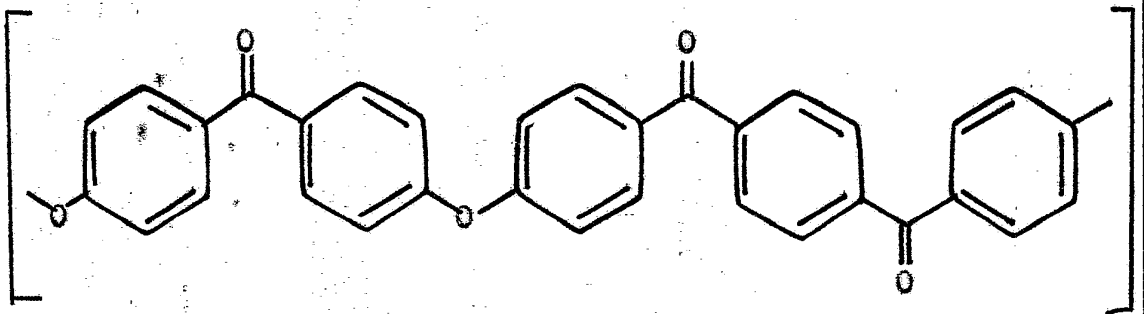




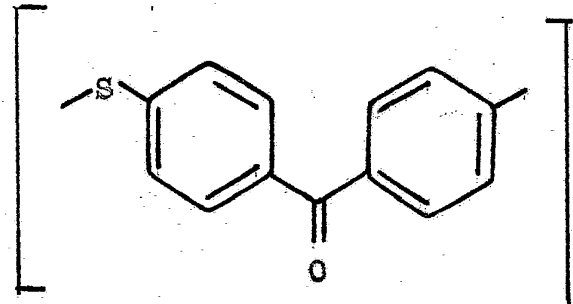
(PEDK),



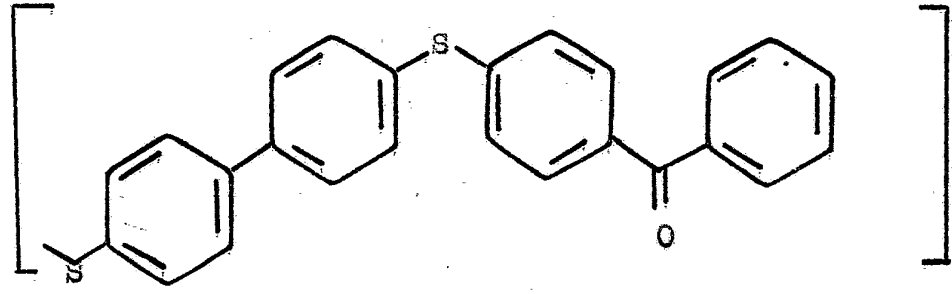
(PEDEK),



(PEKEK),



(PSK) ou



(PSDSK).

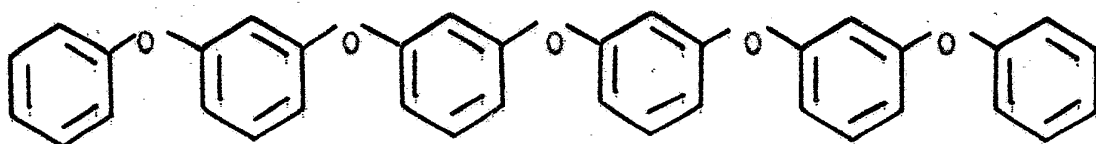
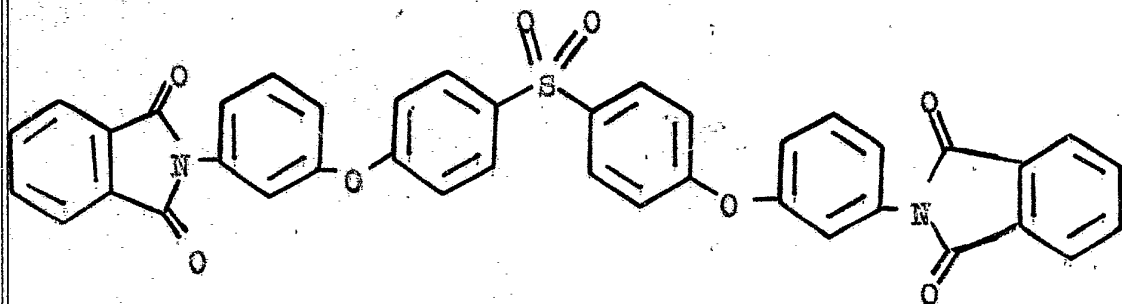
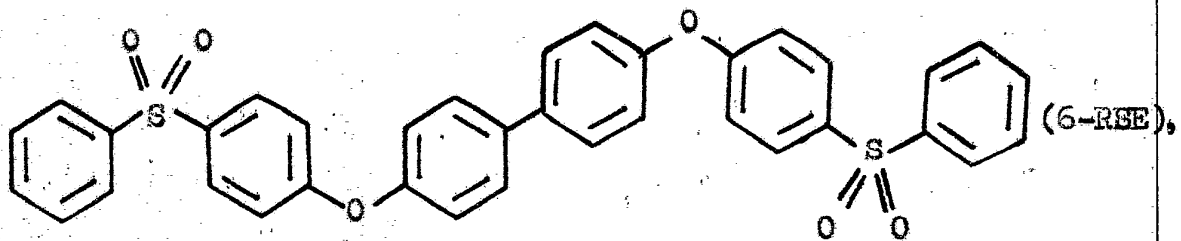
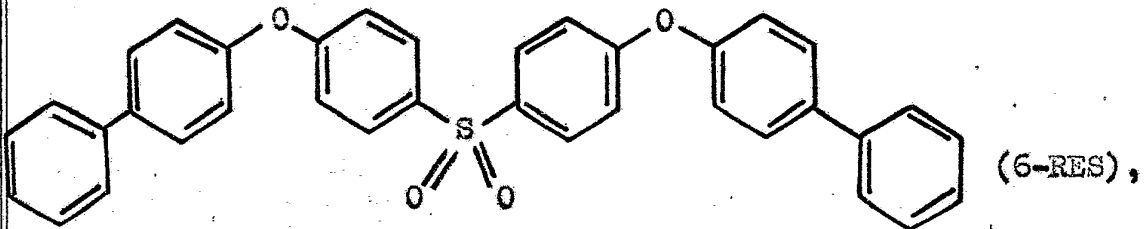


- 4a -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o dissolvente latente ser um composto poliaromático polar.

- 5a -

Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de o composto poliaromático polar ser escolhido dos dissolventes latentes de fórmulas





- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a operação B na qual se confere a forma de compreender a moldação ou a extrusão da solução preparada na operação A.

- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se tratar o produto da operação D para melhorar a cristalinidade.

- 8ª -

Membrana microporosa, caracterizada pelo facto de compreender um polímero aromático altamente cristalino que possui

- a) Ligações de éter ou tioéter e
- b) Ligações de cetona na cadeia do polímero

quando produzida pelo processo de acordo com as reivindicações 1 a 7.

- 9ª -

Membrana microporosa de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo facto de ser flexível.

- 10ª -

Membrana microporosa de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo facto de o polímero compreender ainda unidades repetidas tal como definidas na reivindicação 3.

- 11a -

Membrana microporosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de os diâmetros dos poros estarem compreendidos entre 0,001 micrómetro e 10 micrómetros.

- 12a -

Membrana microporosa compreendendo um polímero que possui

- a) Ligações de éter ou tioéter e
- b) Ligações de cetona na cadeia de polímero,

produzida pelo processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7 caracterizada pelo facto o polímero ser muito cristalino e flexível.

A requerente reivindica a prioridade do pedido britânico apresentado em 19 de Julho de 1989, sob o No. 89 16441.2.

Lisboa, 19 de Julho de 1990

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL





RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MEMBRANAS MICROPOROSAS"

A invenção refer-se a um processo para a preparação de uma membrana microporosa flexível que compreende um polímero aromático pelo menos parcialmente cristalino que possui na cadeia

- a) Ligações de éter ou tioéter
- b) Ligações de cetona,

que compreende as operações que consistem em

- A) dissolver-se o polímero num seu dissolvente latente;
 - B) conferir-se à solução uma forma pretendida;
 - C) deixar-se ou fazer-se arrefecer a solução com a forma pretendida de maneira a precipitar-se uma membrana de forma, tamanho, dimensões e porosidade apropriados; e
 - D) remover-se o dissolvente latente dela por lavagem com pelo menos um dissolvente de lavagem.
- •
•

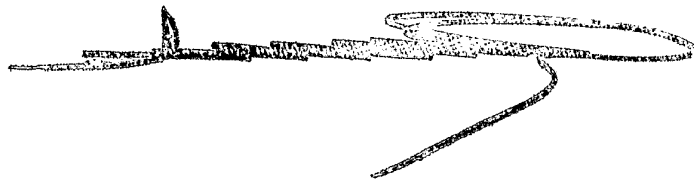
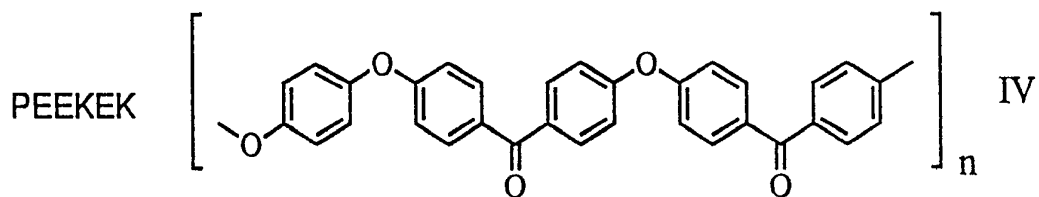
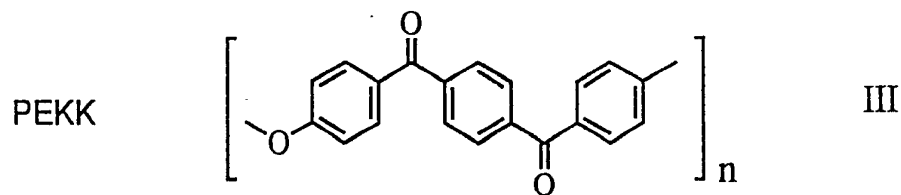
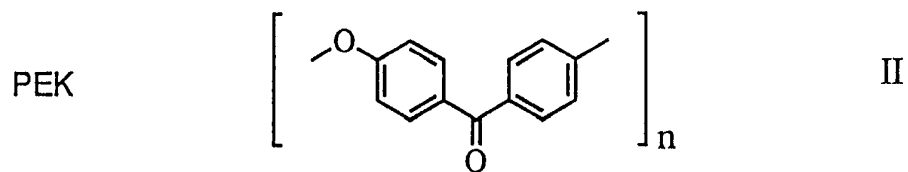
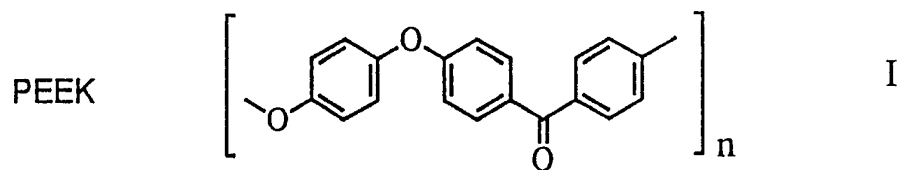


FIG. 1



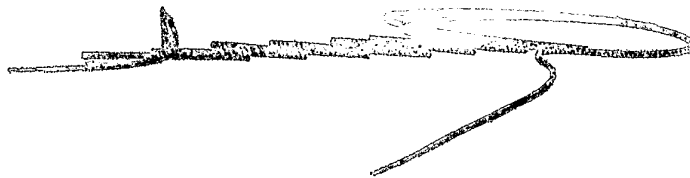


FIG. 1(cont. a)

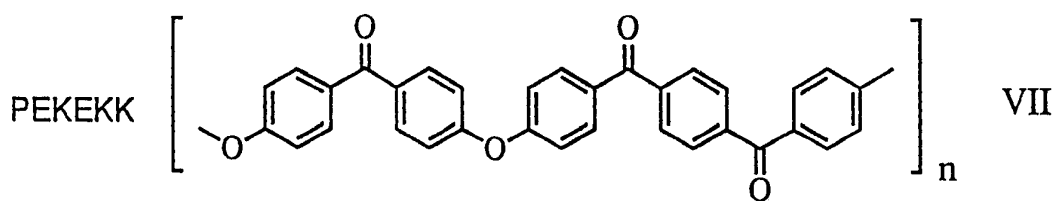
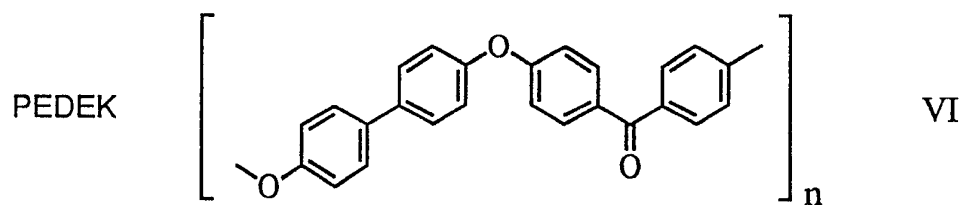
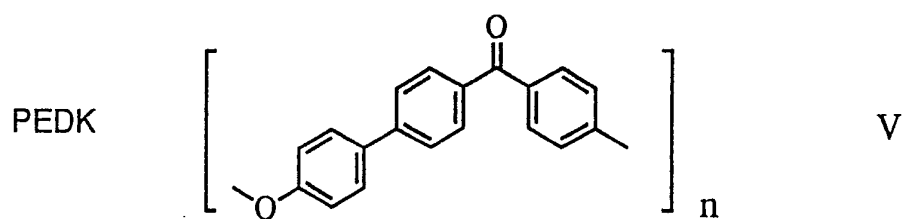




FIG. 1 (cont. b)

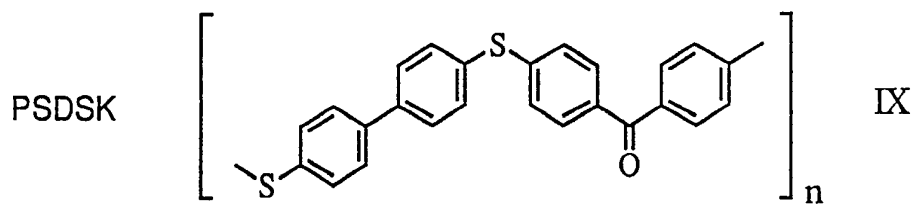
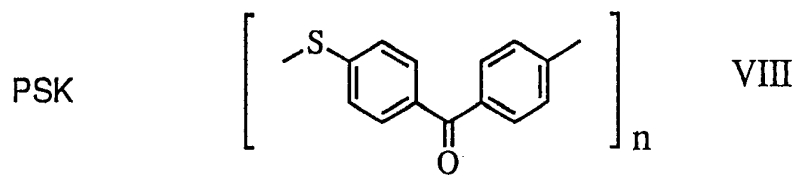




FIG. 2

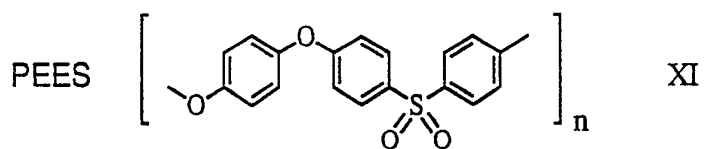
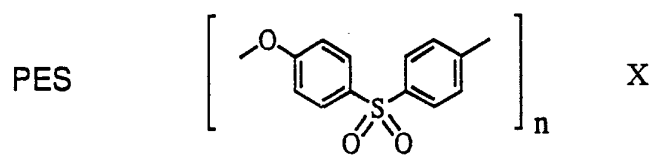
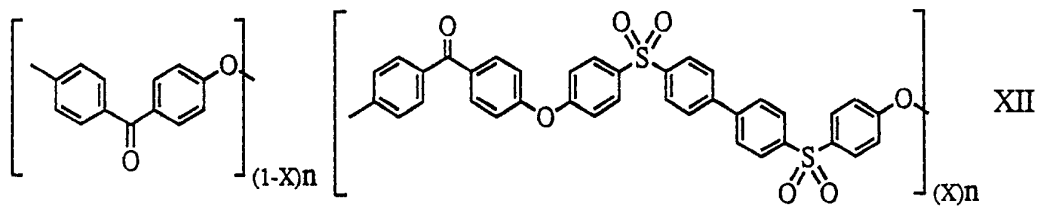


FIG. 3



CO-SK (x = 0.125)

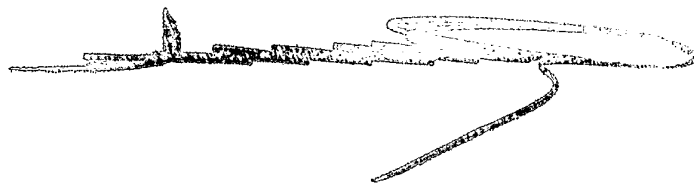


FIG. 4

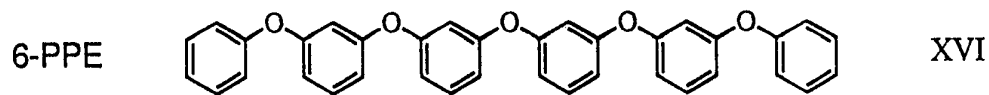
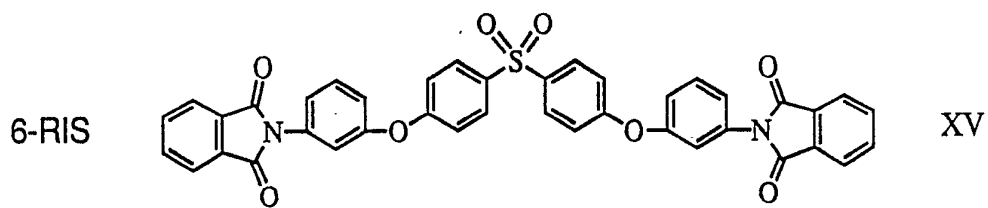
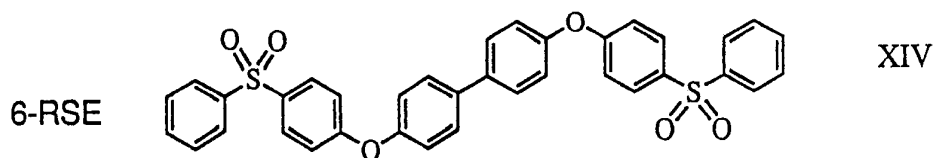
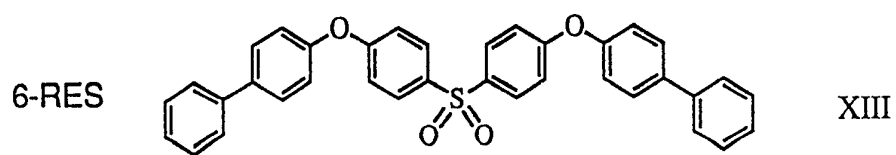
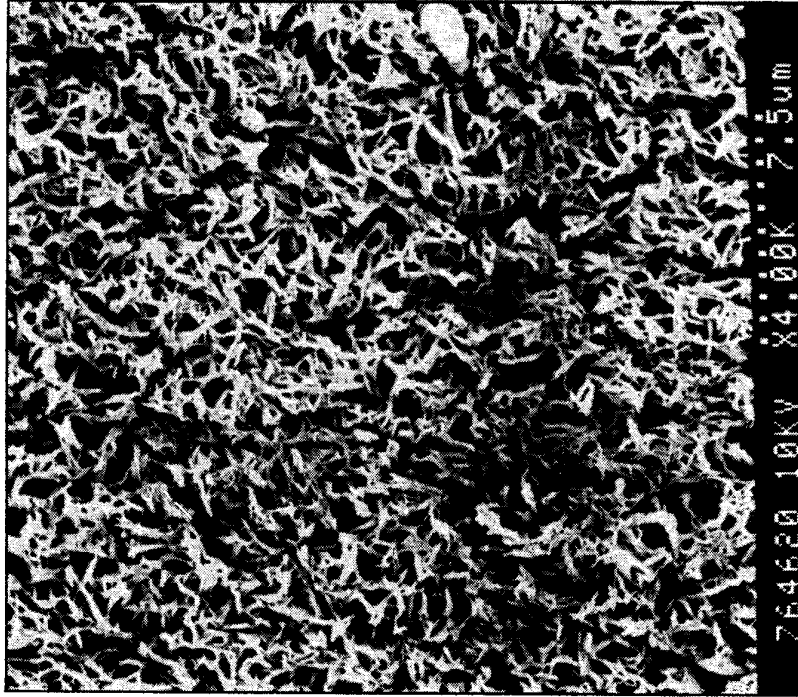


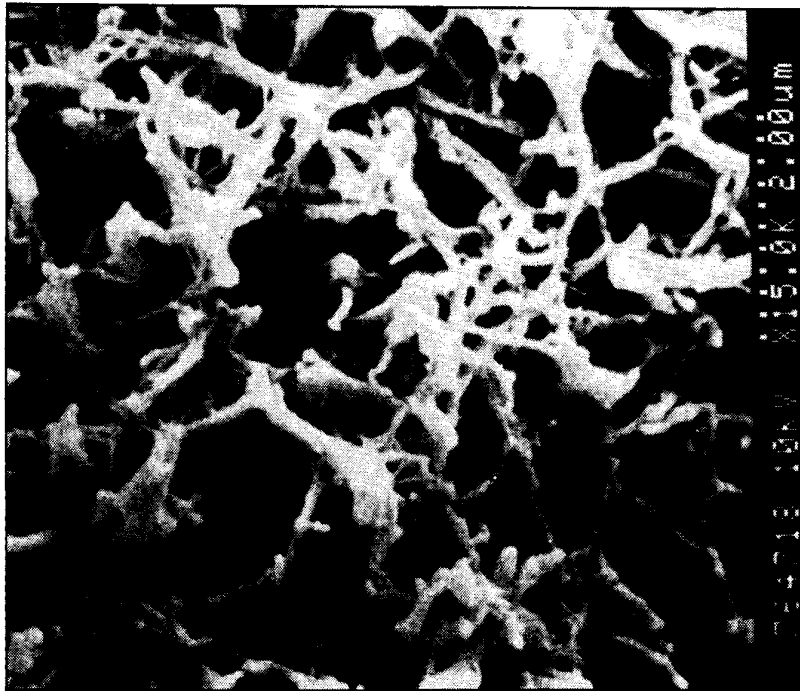


FIG. 5

(a)



(b)



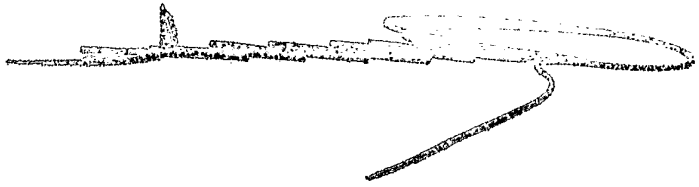
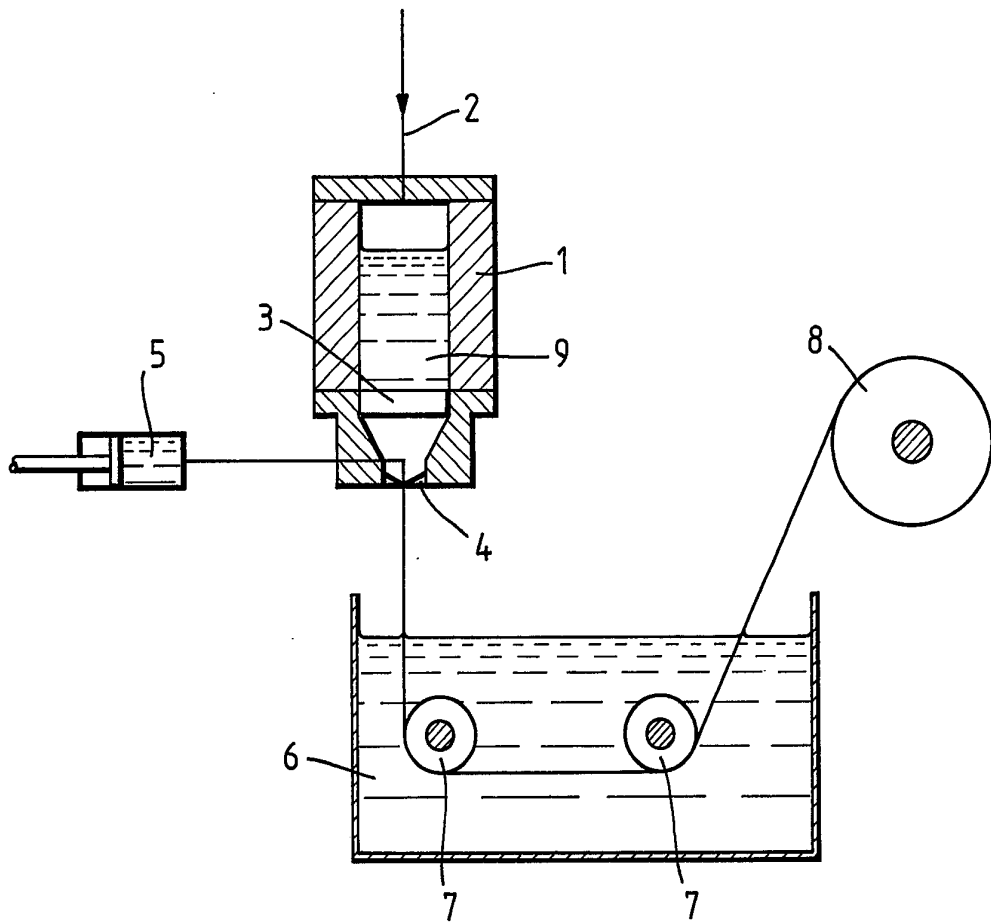


FIG. 6



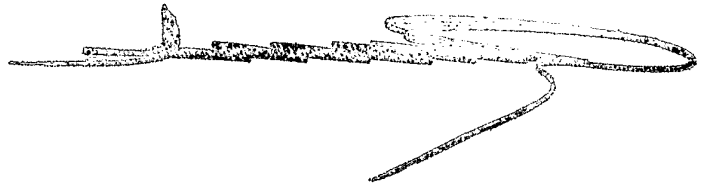
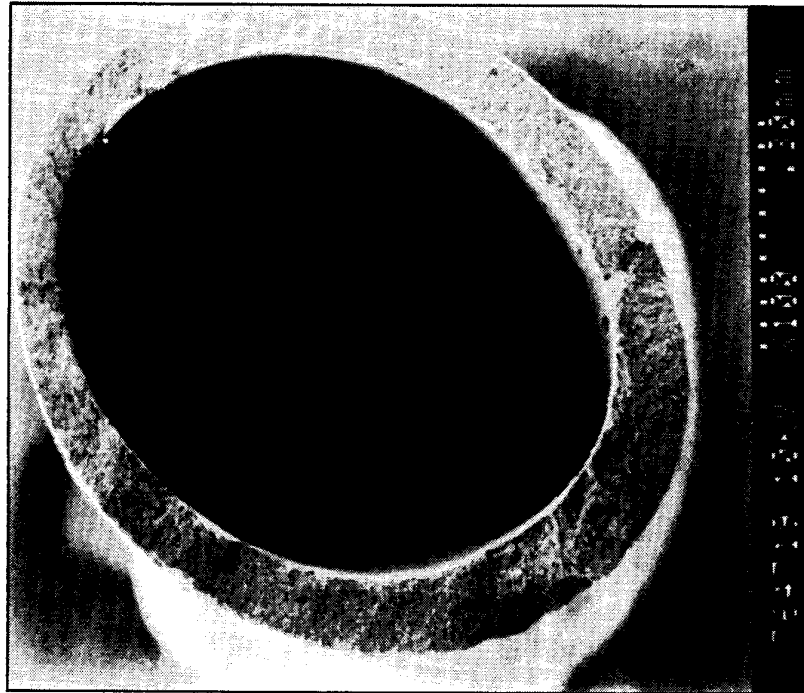


FIG. 7

(a)



(b)



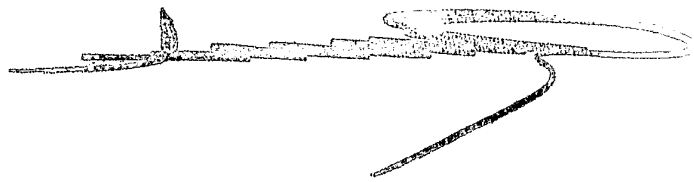
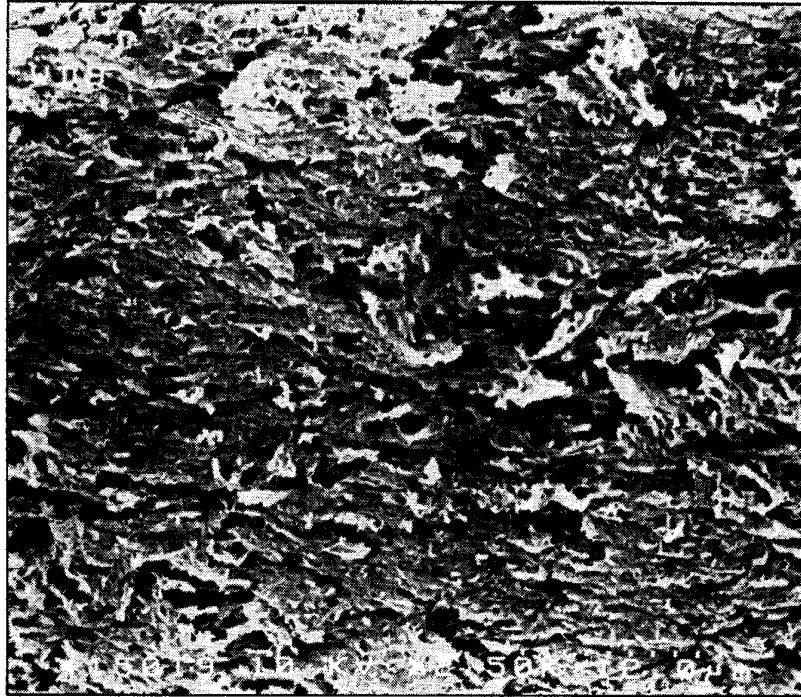


FIG. 8

(a)



(b)

