(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 909 439**

(51) Int. CI.:

B01D 69/02 (2006.01)
B01D 71/68 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.10.2014 PCT/IB2014/065254**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15056145**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2014 E 14854746 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.01.2022 EP 3057688**

(54) Título: **Mejora de la estabilidad química de las membranas de filtración**

(30) Prioridad:

15.10.2013 EP 13188687

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2022

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

MENOZZI, EDOARDO;
HEIJNEN, MARTIN;
WEBER, MARTIN y
JANSSEN, NICOLE

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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).

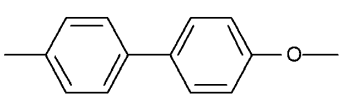
DESCRIPCIÓN

Mejora de la estabilidad química de las membranas de filtración

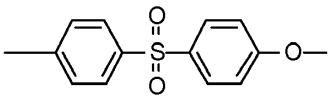
La presente invención se define en la reivindicación 1 independiente. Las realizaciones beneficiosas se definen en las reivindicaciones dependientes. En el presente documento se describe el uso de un poliéter de tipo polifenilsulfona (PPSU) para mejorar la resistencia química de una membrana, especialmente la de las membranas de filtración de agua utilizadas, por ejemplo, para la micro o ultrafiltración, la nanofiltración o la ósmosis inversa. La invención se refiere además a un procedimiento de filtración que incluye limpiezas químicas, cuyo procedimiento utiliza una membrana de filtración que comprende dicho polímero.

Las membranas poliméricas más comunes para la filtración de agua se basan en el acetato de celulosa, la polisulfona (PSU), la polietersulfona (PESU) y el poli(fluoruro de vinilo) (PVDF), y materiales de poliamida (semi)aromáticos entrecruzados.

La polifenilsulfona (PPSU) es un poliéter cuya cadena principal consiste principalmente (normalmente en orden alterno) en unidades repetitivas de las fórmulas (1) y (2):



(1)



(2)

PPSU ya se ha utilizado para la preparación de membranas de filtración:
El documento EP-A-2272915 describe los poliéteres que comprenden ciertas moléculas de disulfona como unidades recurrentes, cuyos poliéteres pueden comprender además unidades recurrentes de las fórmulas (1) y (2), o composiciones poliméricas que comprenden otro polímero como el PPSU como componente menor; el documento recomienda estos polímeros o composiciones poliméricas para la preparación de membranas para la purificación de líquidos o la separación de gases.

El documento EP-B-0764461y la literatura citada en el mismo, describen membranas de filtración porosas consistentes en mezclas de PESU (es decir, el homopolímero de unidades repetitivas de fórmula (2)) y PPSU, que informan de buenas propiedades de flujo y resistencia al calor, mientras que las membranas que comprenden PPSU solo muestran una permeabilidad insuficiente.

El documento JP 2000140585 aborda el problema de la prolongación de la vida de la membrana y divulga el retrolavado de una membrana de ultrafiltración. Se menciona la PPSU como material de membrana entre otros materiales (PVDF, PE, PP, acetato de celulosa) y los agentes oxidantes como agentes de limpieza entre otros materiales.

Para la limpieza periódica de las unidades de filtrado, las membranas suelen entrar en contacto con soluciones oxidantes; estos pasos también se denominan retrolavado químico, desinfección o blanqueo. Dichas soluciones utilizadas habitualmente como limpiadores y desinfectantes para las membranas de filtración en aplicaciones de agua (que contienen, por ejemplo, H_2O_2, ozono, ácido peracético, ClO_2, $KMnO_4$, gas Cl_2 disuelto en agua) pueden provocar cambios en las propiedades de la membrana. Como resultado, ya sea las propiedades funcionales de las membranas cambian gradualmente, por lo que la producción ya no puede cumplir con los requisitos en términos de volumen o calidad, o las membranas simplemente se rompen, y el sistema tiene que ser cerrado para el mantenimiento causando pérdidas en términos de dinero y la producción de agua limpia. Los daños conocidos en la técnica que causan los agentes oxidantes incluyen una caída de las propiedades mecánicas de la membrana, la fragilidad de las fibras y el deterioro de las propiedades de transporte.

Se sabe que la degradación, que genera una fragilidad de la membrana, se produce por la escisión de la cadena polimérica causada por el radical hidroxilo (OH•) formado en la solución de blanqueo. La vida útil de la membrana expuesta al cloro elemental depende de la concentración total de cloro de la solución y también de su pH, que impulsa la desproporción en iones de ácido hipocloroso e hipoclorito, condición esencial para la formación de radicales hidroxilo (véase, por ejemplo, E. Gaudichet-Maurin, F. Thominette, Journal of Membrane Science 2006, 282, pag. 198 - 204).

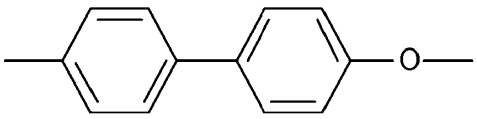
En los procedimientos que se llevan a cabo en la industria del agua potable, las membranas se someten a menudo a un régimen de limpieza que requiere un retrolavado con cloro de 1 minuto, normalmente después de 30 a 60 minutos, utilizando 10 ppm de cloro, y de 15-30 minutos de retrolavado con cloro una vez a la semana, utilizando 400 ppm de cloro a pH 12 (C. Regula et al., Separation and Purification Technology 103, p. 119 - 138, 2013).

El problema de la degradación química es pronunciado en las membranas semipermeables utilizadas para fines de separación como la micro y ultrafiltración o la ósmosis inversa. Las membranas pueden clasificarse de acuerdo con la dimensión de sus poros en la mayoría de los perfiles de aplicación. Por ejemplo, en las aplicaciones de filtración de

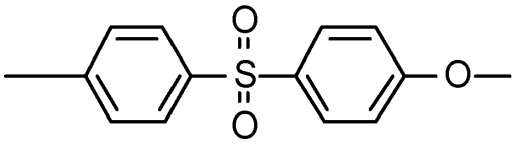
agua se utilizan membranas de micro y ultrafiltración para el tratamiento de aguas residuales reteniendo material orgánico y bioorgánico; la capa interior de las membranas de ultrafiltración generalmente presenta diámetros de poro inferiores a 100 nm, típicamente 10-50 nm, de las membranas de microfiltración típicamente 50-500 nm, mientras que el diámetro de poro de la capa exterior (superficie) es típicamente del rango 1-2 micrómetros. En las aplicaciones de desalinización (ósmosis inversa; diámetro de poro aproximado de 0,1 nm) se requieren diámetros mucho más pequeños para retener los iones. En ambas aplicaciones, el medio ambiente es una fase acuosa, donde el bloqueo puede producirse por la deposición de contaminantes inorgánicos y orgánicos, la suciedad, la adhesión de microorganismos y la formación de biopelículas. En consecuencia, las membranas utilizadas en estos procedimientos de filtración continua, especialmente a escala industrial, tienen que someterse a ciclos de limpieza regulares para eliminar los bloqueos. Para la limpieza periódica de las unidades de filtrado, estas membranas suelen entrar en contacto con ácidos, bases y/o soluciones oxidantes, como se ha descrito anteriormente (retrolavado químicamente mejorado), que afectan a la morfología de su estructura. Otra aplicación es el uso continuo de agentes oxidantes, por ejemplo, como una cloración de alimentación continua como la que se utiliza habitualmente en las piscinas o en el control de procedimientos.

Es esencial mejorar la estabilidad química y el comportamiento de las propiedades mecánicas de las membranas. Ahora se ha descubierto que la adición de PPSU al material de la membrana mejora la resistencia química y la vida útil de la membrana hasta un punto sorprendente.

En el presente documento se describe el uso de un poliéter (A), que consiste esencialmente en unidades repetitivas de las fórmulas (1) y (2)



(1)



(2)

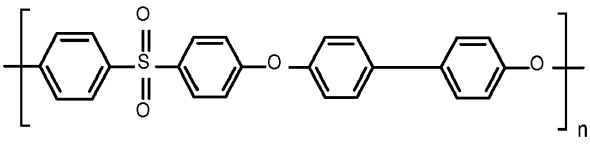
en orden alterno (proporción típicamente de aproximadamente 1:1), como aditivo o como polímero principal de la membrana, para la estabilización de una membrana polimérica porosa contra los efectos perjudiciales de los agentes oxidantes, especialmente para la estabilización de una membrana de filtración de agua contra la degradación por procedimientos químicos de retrolavado o limpieza.

Las membranas suelen estar expuestas a condiciones especialmente duras en el caso de los procedimientos de retrolavado químico, que se explican a continuación con más detalle. En consecuencia, la presente invención incluye un procedimiento de filtración, especialmente para la filtración de agua, en el que un líquido permea una membrana polimérica porosa, procedimiento que se caracteriza porque el material de la membrana que comprende el poliéter mencionado (es decir PPSU), o una mezcla de poliéteres que comprende PPSU como se explica a continuación, se somete de vez en cuando a un retrolavado químicamente mejorado; así como un procedimiento para la estabilización de una membrana polimérica contra los efectos perjudiciales del retrolavado químico, especialmente durante las etapas de retrolavado químico de un procedimiento de filtración de agua, cuyo procedimiento comprende la incorporación de PPSU o dicha mezcla que comprende PPSU en la membrana.

La invención se refiere a un procedimiento de filtración como se define en la reivindicación 1.

El procedimiento de filtración es especialmente un procedimiento de filtración de agua, como la microfiltración o la ultrafiltración o la ósmosis inversa, para mejorar el flujo de permeado y/o para reducir los intervalos de mantenimiento.

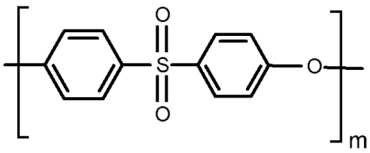
El poliéter (A) que contiene unidades de repetición de las fórmulas (1) y (2) constituye generalmente al menos 5 % del peso total de los polímeros de la membrana; tiene típicamente un peso molecular Mw del orden de 10 a 500 kDa, y preferentemente tiene una polidispersidad del orden de 1,5 a 5,0. Un poliéter preferido (A) es el PPSU de la fórmula (3)



(3)

en el que n oscila entre 30 y 1.000.

La membrana polimérica porosa utilizada de acuerdo con la presente invención comprende dicho poliéter (A), o dicho poliéter (A) en combinación con otro poliéter (B), que es una polietersulfona (PESU) que consiste esencialmente en unidades repetitivas de la fórmula (2):



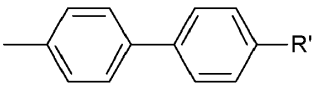
(poliéter B; PESU)

en el que m suele oscilar entre aproximadamente 40 y 2.000, en una cantidad del 50-100 % del peso total de los polímeros de la membrana.

Preferentemente, los polímeros que forman la membrana polimérica porosa consisten en 1 parte en peso de poliéter (A) (que contiene unidades repetitivas de las fórmulas (1) y (2), especialmente en orden alterno de acuerdo con la fórmula (3)), y de 0 a 9 partes en peso, por ejemplo, de 3 a 7 partes en peso, de poliéter (B) que consiste esencialmente en unidades repetitivas de la fórmula (2), o consiste esencialmente en poliéter (A).

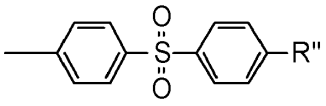
Los poliéteres (A) y (B) son conocidos en la técnica, se obtienen típicamente en una reacción de policondensación. Así, el poliéter (A) puede obtenerse por policondensación de 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-dihidroxibifenilo, mientras que el polímero B se obtiene por policondensación de 4,4'-diclorodifenilsulfona y 4,4'-dihidroxidifenilsulfona como se describe en Hedrick, J.L. et.al. J. Polym. Sci.:Part A Polym Chem. 1986, 24(2), 287 McGrath, J.E. et.al. Polymer 1984, 25 (12) 1827; WO 06/037755.

Los grupos finales en los presentes poliéteres, especialmente el poliéter (A), (que se unen al fenilo) son típicamente OH, alcoxi inferior, y/o halógeno (típicamente cloro), o (que se unen al oxígeno) son



(1')

y/o



(2') en la que R' y R" representan OH, alcoxi inferior, halógeno (tal como cloro).

El término "consistente esencialmente en", tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, denota el componente principal, o especialmente el único componente, de la membrana, donde son posibles otros constituyentes orgánicos menores como monómeros, aditivos orgánicos, cantidades menores de otros polímeros como el PVP utilizado en el procedimiento de producción; típicamente denota una cantidad de 95-100 % en peso, especialmente más de 98 % en peso.

"Alquilo inferior", tal como se utiliza en la presente memoria descriptiva, denota generalmente alquilo de 1-10 átomos de carbono, especialmente de 1-4 átomos de carbono, tal como el metilo. por consiguiente, "alcoxia inferior" indica un residuo -O-(alquilo inferior).

De acuerdo con la presente invención, la membrana polimérica es típicamente una membrana de filtración de agua, por ejemplo, para microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa.

Típicamente, la membrana es una membrana polimérica asimétrica obtenida a partir de una solución polimérica en un

procedimiento de recubrimiento o en un procedimiento de inversión de fase, y el poliéter (A) se ha añadido a la solución polimérica.

Una realización muy deseada de la presente invención está relacionada con una membrana porosa polimérica en la que la relación entre la polifenilensulfona (PPSU) y la polietersulfona (PESU) se mantiene en un intervalo de PAS/PES=99/1-1/9 en peso, o preferiblemente en 7/3-3/7 en peso e incluso más preferentemente en 1/1. Otra realización preferida está relacionada con una membrana porosa polimérica que consiste esencialmente en polifenilensulfona (PPSU) y que no contiene polietersulfona (PESU).

La permeabilidad al agua de la misma puede establecerse especialmente en un valor alto (no menos de 100 kg/m2*h*0,1 Mpa) y la resistencia a la oxidación húmeda también puede colocarse en un nivel estándar alto. La membrana porosa hecha de una mezcla de PPSU/PESU que tenga una proporción de mezcla de PPSU y PESU en peso inferior a 1/9 no es preferible, porque tiene una resistencia inferior a la oxidación húmeda y su rendimiento mecánico disminuye drásticamente cuando se filtra agua clorada de no menos de 10 ppm durante un período prolongado.

Cualquier componente distinto de los componentes principales PPSU y PESU puede utilizarse como componente para formar una membrana, siempre que no se vean perjudicadas las diversas características de la membrana de la presente invención, y, por ejemplo, alcoholes tales como la glicerina, sales inorgánicas tales como el cloruro de litio, compuestos orgánicos hidrofílicos tal como la polivinilpirrolidona o el polietilenglicol, metales inorgánicos (tal como la plata, el zinc o el cobre), óxidos inorgánicos tal como la sílice, el dióxido de titanio, el óxido de aluminio y el óxido de zinc. Sin embargo, hay que tener cuidado en estas aplicaciones de estos compuestos, ya que la disolución del componente formador de membranas en el filtrado causa problemas.

Teniendo en cuenta los puntos mencionados, es mejor tener una composición de membrana en la que PPSU y PESU estén presentes en una gran cantidad total, y la cantidad total es preferentemente no menor que 85 % en peso.

Una superficie de la membrana porosa de la presente invención comprende una capa densa que forma una estructura de red polimérica en forma de malla que tiene muchos poros con tamaños de poros entre 0,01 y 1,0 micrómetros. Esta capa densa controla la propiedad de separación de la membrana porosa, y la propiedad de separación de la membrana de la presente invención no es más de 0,5 micrómetros, y especialmente no es más de 0,3 micrómetros, preferentemente no más de 0,1 micrómetros para mantener una buena propiedad de separación y un alto flujo de agua. Una capa densa que tiene una membrana demasiado delgada no es preferible porque da lugar a la aparición de agujeros de alfiler.

La membrana porosa de la presente invención tiene una capa de soporte que soporta la capa densa. En esta capa de soporte, se forma una estructura de red polimérica en forma de malla, en la que los poros tienen tamaños de 1-100 micrómetros mientras que los tamaños de los mismos aumentan continuamente desde un lado, que está en contacto con la capa de separación, hacia el otro lado.

Al proporcionar una capa densa y una capa de soporte en dicha estructura de membrana, se puede obtener una membrana con una resistencia mecánica suficientemente alta. El espesor de esta capa de soporte es preferentemente de 30 a 2.000 micrómetros, preferentemente de 30 a 1.000 micrómetros, para impartir la fuerza de resistencia contra la presión.

Aunque se puede emplear cualquier procedimiento conocido en la fabricación de una membrana de separación porosa de la presente invención, se emplea preferentemente un procedimiento de formación en húmedo a partir de un polímero dope desde el punto de vista de la formación de una estructura porosa que tenga una gran porosidad y una estructura asimétrica en la dirección de una sección transversal de la membrana.

Cuando un polímero dope, como el descrito a anteriormente se forma en una membrana mediante un procedimiento de formación en húmedo, se puede emplear cualquier procedimiento conocido en ambos casos de obtención de geometrías de una membrana plana y de una membrana de fibra hueca con estructura monocanal o multicanal.

En el primer caso, el polímero se extrude y luego se funde en una placa plana, y a continuación se forma una membrana después de sumergirla en una solución solidificadora externa. Y en este último caso, por ejemplo, el polímero y la solución solidificante interna se extruden desde el lado de la vaina y el lado del núcleo, respectivamente, de una boquilla de tipo doble vaina anular/núcleo, y luego se introducen en la solución solidificante externa después de dejarla pasar a través de una brecha de aire (procedimiento de hilatura húmeda en seco) o sin ninguna brecha de aire (procedimiento de hilatura húmeda), con lo que se forma una estructura de membrana de fibra hueca porosa.

En el caso de la membrana plana, el rendimiento de evaporación de un disolvente en la solución original es diferente entre la superficie que está en contacto con la placa plana y la otra superficie que está en contacto con el aire, cuando se funden en una placa plana, por lo que se forma una estructura de membrana asimétrica cuando se solidifica en la solución solidificadora externa. En el caso de una membrana de fibra hueca, se forma una estructura de membrana

asimétrica cambiando la proporción de "buen disolvente" para los polímeros de polisulfona, mientras que el disolvente está presente en las soluciones solidificantes internas y externas, respectivamente.

En cuanto a la solución solidificadora externa, se utiliza una solución mixta de un "buen disolvente" para los polímeros de polisulfona y agua, en la que la solución contiene el "buen disolvente" en una proporción con respecto al agua no mayor que 70 % en peso, o preferentemente de 30-60 % en peso. Como "buen disolvente" pueden utilizarse compuestos tales como la dimetilacetamida, la N-metilpirrolidona, el dimetilsulfóxido y la dimetilfolmamida.

Otro objeto de la presente invención es también proporcionar un procedimiento para la fabricación de membranas de canales múltiples en el que una solución de un polímero que forma una membrana semipermeable después de la coagulación, se extrude a través de una boquilla de extrusión en la que se disponen diversas agujas huecas, un gas que contiene vapor coagulante o un líquido coagulante se inyecta a través de las agujas huecas en el material extrudido durante la extrusión, de modo que se forman en el material extrudido canales paralelos continuos que se extienden en la dirección de extrusión, y la superficie exterior de la membrana se pone en contacto con agentes de coagulación, caracterizado porque la superficie exterior de la membrana, después de salir de la boquilla de extrusión, se pone primero en contacto con un agente de coagulación suave, de manera que la forma de la membrana se fija sin que se forme una capa activa en la superficie exterior de la membrana, y posteriormente la membrana se pone en contacto con un agente de coagulación fuerte. Utilizando el procedimiento de acuerdo con la presente invención es posible controlar el tamaño de los poros en la superficie exterior de la membrana y aquellos en los canales de forma independiente. Como resultado, se puede obtener una membrana que tiene una capa separadora en los canales en la que la superficie exterior con respecto a la capa activa no tiene ninguna o casi ninguna resistencia contra los flujos de líquido en, por ejemplo, la micro o ultrafiltración.

En el procedimiento de acuerdo con la invención la coagulación tiene lugar desde dos lados, lo que hace que las distancias de coagulación se reduzcan hasta un factor dos. La distancia por encima del tanque de coagulación donde la membrana parcialmente líquida tiene que colgar de sí misma es mucho menor porque la mayor parte de la coagulación tiene lugar en el baño de coagulación/enjuague. En el baño de coagulación, la diferencia de peso específico entre la membrana y el baño es muy pequeña en el caso de los polímeros y disolventes habituales.

En un procedimiento preferido de acuerdo con la invención, una solución de polímero, para la que el agua es un no disolvente, se pone en contacto con un vapor que tiene una tensión de vapor de agua relativamente alta como agente de coagulación suave, después de salir de la boquilla de extrusión. En esta trayectoria de vapor, parte del agua se difunde en la capa exterior del material extrudido, de modo que en ese lugar se produce una separación superficial y se forma una estructura de poros más gruesa. A continuación, la membrana se sumerge en agua, con lo que la estructura de la membrana queda fijada.

De acuerdo con otra realización, se aplica un agente de coagulación suave sobre el material extrudido por medio de una salida adicional en la circunferencia de la boquilla de extrusión. Al poner el material extrudido en contacto con un agente de coagulación suave tanto en los canales como en la superficie exterior, es posible obtener una membrana que tiene una capa activa formada por microporos tanto en los canales como en la superficie exterior, en la que entre dichas capas activas se sitúa una capa con poros más grandes. La invención proporciona además membranas obtenidas mediante el procedimiento de la invención.

Otra realización preferida de la membrana de acuerdo con la invención es una membrana cilíndrica de canales múltiples en la que la capa activa está dispuesta en los canales, en la que la superficie de los canales es más de 1,5 veces la superficie exterior y la superficie exterior con respecto a la capa activa en los canales no tiene ninguna o casi ninguna resistencia a los flujos de líquido. Tales membranas y su preparación se describen en el documento US-6787216, col. 2 línea 57 a col. 7 línea 4, cuyos pasajes se incorporan en el presente documento por referencia. Una membrana cilíndrica que tiene un diámetro mayor y un gran número de canales puede montarse en un elemento de fibra hueca con mucha más facilidad y es mecánicamente más estable que varias membranas de fibra hueca individuales que tiene el mismo tamaño de canal. En una membrana cilíndrica que tiene un gran número de canales, la relación entre la superficie total de los canales y la superficie exterior es grande. Esto no es un problema en las membranas de acuerdo con la invención porque la capa activa está situada en los canales. En caso de que también hubiera una capa activa en la superficie exterior, la resistencia contra los flujos de líquido es considerable.

Dado que una membrana que tiene varios canales se prepara por extrusión simultánea, se obtiene una mayor estabilidad mecánica con respecto a los canales individuales que tienen un mismo tamaño de canal. Dicha técnica se utiliza principalmente en la ultrafiltración y la microfiltración. Los agentes de coagulación son conocidos por el experto. Muchos de los agentes de coagulación utilizados son no disolventes para el polímero que son miscibles con el disolvente. La elección del no disolvente depende del polímero y del disolvente. Un disolvente muy utilizado es la N-metilpirrolidona. Ejemplos de no disolventes para usar con este disolvente son el etanol, el propanol y el agua. La fuerza del agente coagulante puede ajustarse mediante la elección de la combinación disolvente/no disolvente y la proporción disolvente/no disolvente. La coagulación también puede realizarse con un líquido ajeno al disolvente.

El diámetro de los canales de las membranas multicanal de la invención está entre 0,1 y 8 mm y preferentemente entre 0,1 y 6 mm. El grosor de las paredes se ajusta a la presión que debe ejercerse en los canales en función del uso

previsto, como por ejemplo la microfiltración, la ultrafiltración, la nanofiltración y la ósmosis inversa. En general, el grosor de las paredes oscila entre 0,05 y 1,5 mm y, preferentemente, entre 0,1 y 0,5 mm. Las membranas cilíndricas contienen al menos 3, y preferentemente entre 7 y 19 canales. El diámetro de la membrana cilíndrica suele estar entre 1 a 20 mm y, preferentemente, entre 2 a 10 mm.

Se describe en el presente documento un procedimiento para la fabricación de una membrana de canales múltiples, en el que una solución de un polímero que forma una membrana semipermeable después de la coagulación, se extrude a través de una boquilla de extrusión en la que se disponen varias agujas huecas, un gas que contiene vapor coagulante o un líquido coagulante se inyecta a través de las agujas huecas en el material extrudido durante la extrusión, de manera que se forman en el material extrudido canales paralelos continuos que se extienden en la dirección de extrusión, y la superficie exterior de la membrana se pone en contacto con los agentes de coagulación, caracterizada porque la solución polimérica comprende una mezcla de poliéteres o poliésteres como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y además que la superficie exterior de la membrana después de salir de la boquilla de extrusión se pone primero en contacto con un agente de coagulación suave, tal como el vapor de agua, de manera que la forma de la membrana se fija sin que se forme una capa activa en la superficie exterior de la membrana, y posteriormente la membrana se pone en contacto con un agente de coagulación fuerte, así como a una membrana polimérica cilíndrica de canales múltiples que tiene 3 o más canales, que puede obtenerse mediante el procedimiento anterior, en la que la capa activa está dispuesta en los canales y la superficie exterior con respecto a la capa activa en el canal no tiene ninguna o casi ninguna resistencia contra los flujos de líquido, caracterizada porque el polímero de la membrana comprende un poliéter (A) como el descrito anteriormente; se prefiere especialmente un elemento de filtración enrollado en espiral, que contiene una o más membranas obtenidas mediante el procedimiento anterior, que están enrolladas alrededor de un eje central y que tienen los canales en la dirección del eje del enrollamiento.

Otros constituyentes de la membrana pueden comprender generalmente (además del poliéter A y opcionalmente el B) uno o más polímeros orgánicos adicionales seleccionados del grupo que consiste en polivinilpirrolidona, acetatos de polivinilo, acetatos de celulosa, poliacrilonitrilos, poliamidas, poliolefinas poliésteres, polisulfonas, polietersulfonas, policarbonatos, cetonas de poliéter, cetonas de poliéter sulfonadas, éteres de poliarilo sulfonados, sulfonas de poliamida, fluoruros de polivinilideno, cloruros de polivinilo, poliestirenos y politetrafluoretilenos, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos; preferentemente seleccionados del grupo que consiste en polisulfonas, polietersulfonas, fluoruros de polivinilideno, poliamidas, acetato de celulosa, polietilenglicoles y mezclas de los mismos.

Fabricación y procesamiento de membranas

Las membranas de película de polímero generalmente pueden formarse a partir de la fusión de un polímero termoplástico, por ejemplo, por extrusión, o a partir de una solución de polímero en un procedimiento de recubrimiento o en un procedimiento de coagulación (inversión de fase) (tal como SIPS descrito a continuación). Las membranas formadas a partir del polímero fundido, o por mero recubrimiento o colada de la solución polimérica, suelen presentar una sección transversal isotrópica (simétrica).

Las membranas formadas por inversión de fase suelen presentar una estructura asimétrica que comprende una capa de separación fina (por ejemplo, de 10-50 nm) y densa y una capa porosa gruesa, esta última, por ejemplo, proporciona estabilidad mecánica y un transporte eficaz del filtrado. La fabricación de membranas de ultrafiltración suele incluir la separación de fases inducida por disolventes (SIPS). Los presentes copolímeros se emplean preferentemente como aditivos en este procedimiento.

En el procedimiento SIPS, los polímeros eductos se disuelven en un disolvente adecuado (por ejemplo, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida o dimetilsulfóxido) junto con los aditivos. En un siguiente paso, se forma una membrana polimérica porosa bajo condiciones controladas en un baño de coagulación. En la mayoría de los casos, el baño de coagulación contiene agua como coagulante, o el baño de coagulación es un medio acuoso, en el que el polímero formador de la matriz no es soluble. El punto de turbidez del polímero se define en el diagrama de fases ternario ideal. En una separación de fases, se obtiene entonces una arquitectura porosa microscópica, y los componentes solubles en agua (incluidos los aditivos poliméricos) se encuentran finalmente en la fase acuosa.

La presente invención ha descubierto que la polifenilsulfona (PPSU, poliéter (A)), sola o en combinación con la polietersulfona (PESU, poliéter B) es adecuada para obtener membranas de acuerdo con el procedimiento SIPS.

Se pueden conseguir propiedades adicionales de estabilidad y/o antiincrustantes de las presentes composiciones poliméricas, especialmente de las membranas, mediante la incorporación adicional de uno o más agentes antimicrobianos o bacteriostáticos a la composición, tal como los aditivos poliméricos de siloxano descritos en el documento WO2011/110441 o Solicitud de patente EP No. 13164510.3, o recubrimientos activos y/o modificaciones hidrofílicas como las descritas en las solicitudes internacionales PCT/IB2013/050794 y PCT/IB2013/050790. Otro agente preferido es un metal oligodinámico, especialmente la plata en forma iónica y/o metálica. Opcionalmente, el componente de plata puede ir acompañado de óxido de zinc como cocomponente (compuestos de plata tal como los divulgados en WO 11/023584). Entre los componentes útiles de la plata se encuentran los coloides de plata, el vidrio de plata, las zeolitas de plata, las sales de plata, la plata elemental en forma de polvo o micropartículas o nanopartículas o agrupaciones. Un procedimiento ventajoso para preparar una membrana antimicrobiana incluye la

formación in situ de partículas de plata elemental en la solución de colada que contiene uno o más (co)polímeros de la presente composición polimérica en forma disuelta. Las partículas de plata elemental, especialmente las incorporadas a las membranas semipermeables y/o a las matrices poliméricas cercanas a la superficie del artículo final, pueden transformarse en partículas de halogenuro de plata como AgCI, AgBr, AgI, por ejemplo, mediante el tratamiento con una solución de hipohalogenuro (por ejemplo, de NaOCI).

Un procedimiento típico para la preparación de membranas puede comprender los siguientes pasos:

1. Disolver los polímeros de la matriz para la dope de la membrana, tal como PPSU y opcionalmente PESU, PVP, PEG, etc., en un disolvente adecuado, normalmente NMP, DMA, DMF, DMSO o mezclas de ellos.
2. Calentar las mezclas hasta que se obtenga una solución viscosa; típicamente, las temperaturas oscilan entre 5-250 °C, preferentemente entre 25-150 °C, y sobre todo preferentemente 50 -90 °C.
3. Mezcla opcional de aditivos, agitación, desgasificación.
4. Colada, o extrusión por hilatura húmeda, del dope de membrana en un baño de coagulación para obtener una estructura de membrana. Opcionalmente, la colada puede perfilarse utilizando un soporte polimérico (no tejido) para estabilizar mecánicamente la estructura de la membrana.
5. Análisis opcional de la membrana.

La presente membrana puede comprender además aditivos que mejoran la hidrofilicidad, tal como los divulgados en el documento WO 02/042530.

La presente membrana puede contener además tensioactivos de polisiloxano tal como los divulgados en WO 11/110441.

La presente membrana puede estar sin recubrimiento o contener una capa de recubrimiento, tal como la descrita en la solicitud internacional PCT/IB2013/050794.

Operaciones de limpieza de las membranas

En los procedimientos continuos que utilizan membranas de filtración polimérica, tal como los procedimientos de ultrafiltración o microfiltración, los periodos de funcionamiento se interrumpen comúnmente por 2 tipos diferentes de operaciones de limpieza: La primera, más frecuente, es una mera etapa de lavado que elimina las impurezas en el lado del agua de alimentación, comúnmente llamada paso de retroenjuagado o retrolavado (BW). Generalmente, después de un largo periodo de funcionamiento, se requiere un paso de limpieza química (a menudo llamada retrolavado químicamente mejorado, CEB) para restaurar la permeabilidad de la membrana.

Por lo general, es importante que la unidad de membrana esté equipada con un sistema de limpieza eficaz que permita la regeneración periódica de la membrana, especialmente en los sistemas de filtración sin salida que utilizan membranas de ultrafiltración (UF) o microfiltración (MF), por ejemplo, para aplicaciones de agua y aguas residuales. Como el permeado se utiliza a menudo para las operaciones de limpieza, la productividad del procedimiento depende sensiblemente de la frecuencia de estos pasos, que deben ejecutarse bajo condiciones óptimas para garantizar la regeneración óptima de la membrana y la mayor producción posible de permeado por m^2 de área de membrana. En general, hay dos tipos de operaciones de limpieza:

- Retrolavado usando agua (BW; el agua puede ser permeada, agua dulce o, en algunos casos, agua de alimentación)
- Lavado con productos químicos diluidos disueltos, por ejemplo, en el permeado, conocido como retrolavado con productos químicos (CEB)

Para llevar a cabo ambas operaciones, se pueden aplicar diversos tipos de equipos.

Retrolavado (BW): El retrolavado, por ejemplo, utilizando sólo el permeado, generalmente tiene que repetirse con más frecuencia que el CEB. Se suele realizar un paso de BW

- después de intervalos de tiempo predefinidos (típicamente, la frecuencia de retrolavado puede variar entre 5 minutos y varias horas, dependiendo de la calidad del agua de alimentación); o
- cuando la presión transmembrana (TMP) alcanza su valor predefinido. Esta opción permite una aplicación más flexible del retrolavado, que puede adaptarse a la calidad del agua de alimentación y evitar así pérdidas innecesarias de permeado.

Los objetivos del retrolavado son la eliminación mecánica de las partículas y de las capas de depósito de la superficie de la membrana y de los poros para aumentar el área de filtración efectiva de la membrana. El BW se utiliza ampliamente no sólo en aplicaciones de UF y MF de agua y aguas residuales, sino también en todo tipo de aplicaciones en flujo cruzado, así como en sistemas sin salida. En una operación típica de retrolavado,

- se realiza un primer paso de enjuague (por ejemplo, abriendo el camino del retentado durante el flujo de alimentación activo) durante un corto período de tiempo (por ejemplo, de 10 a 60 segundos);
- el caudal de permeado durante el retrolavado es mucho mayor que la tasa de filtración. Para la filtración de la zona muerta debería ser mayor, como 200 l/m^2*h (un caudal mucho mayor es ventajoso, pero hay que tener en cuenta la estabilidad mecánica de la membrana);
- la cantidad de lavado posterior por m^2 es preferentemente de al menos 2 l/m^2 por BW. El valor óptimo suele depender de la calidad del agua de alimentación/aguas residuales, y es un compromiso entre la regeneración óptima de la membrana y el mayor rendimiento posible del permeado.

Para completar el retrolavado, debe establecerse una presión más alta en el permeado que en la alimentación para inducir un alto caudal en dirección inversa. Esto se realiza a menudo utilizando una bomba, o una presión de gas que se fija en el permeado. Normalmente, durante el BW, la entrada de la alimentación está cerrada y la salida del retentado está abierta; es ventajoso contar con un tanque de tampón del permeado.

Retrolavado químico (retrolavado químicamente mejorado, CEB): En muchas aplicaciones, el mero retrolavado con el permeado no resuelve el problema del ensuciamiento de las membranas durante un periodo prolongado de funcionamiento. Como consecuencia, la TMP inicial aumenta después de cada BW, y es necesaria una medida adicional para la regeneración completa de la membrana. En estos procedimientos, los pasos de mantenimiento con la adición de productos químicos se llevan a cabo en ciertos intervalos después de la operación con el fin de eliminar los sólidos en suspensión de la superficie de la membrana, los poros de la membrana u otras partes del módulo de filtro. En ese caso, se aplica el lavado químico posterior o el lavado químico fuera de línea. Típicamente, estos productos químicos son ácidos, bases y/o oxidantes. El CEB puede realizarse sin detener el procedimiento de filtración, lo que resulta en un tiempo de duración mucho más corto y una demanda de productos químicos mucho menor que en el caso del lavado químico fuera de línea.

El CEB se inicia cuando la regeneración de la membrana con BW ya no es efectiva y la TMP es demasiado alta. El objetivo del CEB es eliminar la mayor parte de los componentes de ensuciamiento de la superficie de la membrana y de los poros y devolver la TMP al valor inicial. Los pasos del CEB pueden ejecutarse después de intervalos fijos o, ventajosamente, cuando la TMP alcanza un valor determinado. Dependiendo de la calidad del alimento, los períodos típicos entre los CEB pueden variar entre 3 y 24 h o incluso más.

El ensuciamiento de las membranas es un procedimiento muy complejo, que aún no se comprende del todo. La mayoría de los depósitos están formados por material que no pertenece a una sola "clase" química, sino que, dependiendo de las condiciones del agua de alimentación, como la temperatura, la época del año o la intensidad de las precipitaciones presenta fuertes variaciones en su composición. Por ejemplo, dicho depósito de suciedad puede contener componentes principales de:

- Partículas mecánicas tales como arena, arcilla, compuestos de Si, etc.
- Productos de desincrustación de sulfato o carbonato de Ca-, Mg-, Ba-
- Precipitaciones de hierro
- Bacterias y películas bacterianas
- Algas y sus biopelículas
- Polisacáridos, ácidos húmicos y otros compuestos orgánicos
- Productos del metabolismo de bacterias, algas y otros microorganismos

El objetivo principal del CEB es mantener el crecimiento de tales depósitos de suciedad en un nivel mínimo, mientras se mantiene la frecuencia y la duración del CEB lo suficientemente corto como para minimizar el uso de productos químicos y los tiempos de inactividad del sistema. La mayoría de los depósitos de suciedad pueden eliminarse utilizando ácido, base y/o un agente oxidante; típicamente H_2SO_4 di, HCl, HNO_3, NaOH, NaOCl, etc. diluido. El efecto de regeneración del CEB depende no sólo de su frecuencia, de la concentración de los agentes de limpieza, sino también de la secuencia adecuada de los productos químicos utilizados. Los agentes de lavado más utilizados son:

- Ácido sulfúrico, típicamente en una concentración de 0,015 N o superior, de modo que el pH del líquido de limpieza oscile entre 0,5 y 2
- Otras soluciones de ácidos inorgánicos, típicamente de intervalo de pH similar
- Solución de base, principalmente NaOH como la base más barata, típicamente en una concentración de 0,03 N o superior, para que el pH de la solución de limpieza oscile entre 10,5 y 12,5
- Agentes oxidantes tales como el NaOCl, típicamente en una concentración entre 3 y 50 ppm en solución alcalina. También se pueden utilizar otros productos químicos oxidantes tales como H_2O_2.

Para que las membranas entren en contacto con los productos químicos de limpieza, suele aplicarse un sistema de retrolavado químico independiente, especialmente para evitar la contaminación del permeado y/o para permitir la limpieza por separado de diferentes secciones de la membrana. Puede contener:

- Equipo de dosificación de productos químicos concentrados al permeado de retrolavado, tales como bombas

dosificadoras, caudalímetros, transmisores de presión
- Dispositivo de mezcla como, por ejemplo, inyector Venturi, inyector de bomba o mezclador estático
- sensor de pH en la alimentación para el control del pH de la solución de limpieza
- sensor de pH en la salida para garantizar la eliminación completa de los productos químicos del sistema
- Sistema de tuberías separado para eliminar un producto químico antes de aplicar el segundo.

En el caso del CEB, el flujo a través de la membrana no es tan esencial como en el caso del BW. El punto principal es que la solución CEB llena completamente los módulos para garantizar las condiciones óptimas para el CEB en toda la zona de la membrana.

En un paso típico de limpieza CEB, una vez que uno de los productos químicos de limpieza se llena en el módulo, se detiene la dosificación y se inicia el lavado estático. El tiempo óptimo de lavado depende del origen y la composición de los depósitos y de los productos químicos utilizados, y suele variar desde aproximadamente 10 y 60 minutos. Por ejemplo, una secuencia de CEB para la regeneración óptima de la membrana puede ser la siguiente:

a) Enjugado de los módulos mediante la alimentación por vía de retentado abierta (10-30 segundos);
b) Lavado con NaOH, típicamente introduciendo una solución de NaOH en el módulo y dejándolo en remojo durante aproximadamente 30-60 minutos;
c) expulsión de la solución de NaOH, controlada, por ejemplo, por un sensor de pH;
d) Lavado con NaOCl (o lavado con cualquier otro agente oxidante), por ejemplo, introduciendo una solución de NaOCl en el módulo y dejándola en remojo durante aproximadamente 30-60 minutos (como alternativa, este paso d puede combinarse con el paso b antes mencionada);
e) expulsión de la solución de NaOCl (o de la solución del agente oxidante), controlada, por ejemplo, por un sensor de pH o de redox (alternativamente, se puede combinar con el paso c);
f) Lavado con ácido, típicamente ácido sulfúrico, por ejemplo, introduciendo una solución de H_2SO_4 en el módulo y dejándolo en remojo durante aproximadamente 30-60 minutos;
g) expulsión de la solución ácida, controlada, por ejemplo, por un sensor de pH;
h) reinicio del procedimiento de producción de permeado.

El CEB se inicia ventajosamente, cuando la TMP aumenta por encima de un determinado valor, o después de un tiempo de funcionamiento predefinido, por ejemplo, cada 8 horas.

Otra aplicación es el uso continuo de agentes oxidantes, por ejemplo, como una cloración de alimentación continua tal como la que se utiliza comúnmente para las piscinas o en el control de procedimientos.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. A menos que se indique lo contrario, la temperatura ambiente (t.a.) denota una temperatura ambiente de 20-25 °C; la noche denota un período de tiempo de aproximadamente 15 horas; los datos de peso molecular (tales como Mw, Mn) son los determinados por cromatografía de permeación de gel; y las mediciones del ángulo de contacto con el agua (WCA) se realizan de acuerdo con el procedimiento de la gota sésil estática.

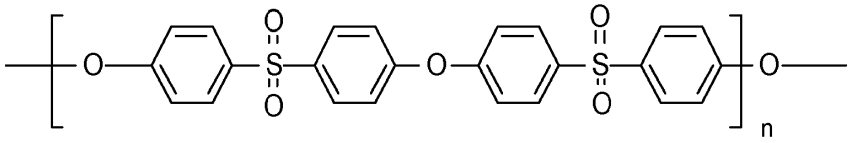
Abreviaturas utilizadas en los ejemplos y en otros lugares:

L	litro
Mw	peso molecular (masa promedio)
Mn	peso molecular (número promedio)
NMP	N-metilpirrolidona
PD	Polidispersidad
PEG	Polietilenglicol
PESU	Polietersulfona
PPSU	Polifenilsulfona
PP	Polipropileno
PVP	Polivinilpirrolidona
THF	Tetrahidrofurano
% en peso	porcentaje en peso
micrómetro	micrómetro

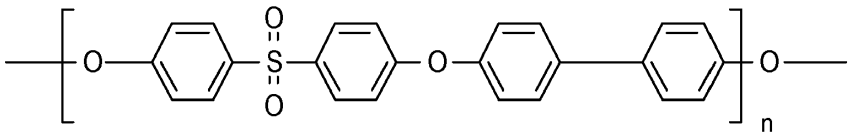
Componentes utilizados en los ejemplos:

A) Polímeros de sulfona

PESU es una polietersulfona de la fórmula



de Mw 55,9 kDa y Mn 16,3 kDa; los grupos finales son H, halógeno y/o metilo.
PPSU es una polifenilsulfona de la fórmula



de Mw 54,4 kDa y Mn 18,7 kDa; los grupos finales son H, halógeno y/o metilo. La polietersulfona está disponible como producto comercial de la serie Ultrason® E de BASF SE, Alemania. La polifenilsulfona está disponible como producto comercial de la serie Radel® R de Solvay.

B) Otros polímeros y disolventes:
El THF y el NMP son productos comerciales de Aldrich. Polivinilpirrolidona: Kollidon®K30 y Luvitec® PVP K90 son productos comerciales de BASF SE, Alemania.

<u>Ejemplo 1:</u> Procedimiento general de preparación de las membranas de lámina plana de PESU (membrana de referencia A).

En un matraz de tres bocas equipado con un agitador magnético, se calienta una mezcla de 80 ml de N-metilpirolidona, 5 g de polivinilpirolidona (Luvitec® K90) y 15 g de PESU (Ultrason® E 3010P) con agitación suave a 60 °C hasta obtener una solución viscosa clara y homogénea. La solución se desgasifica durante la noche a temperatura ambiente. Después, la solución de la membrana se recalienta a 60 °C durante 2 horas y se vierte en una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 40 °C de temperatura. Se deja reposar la película de membrana durante 30 segundos antes de sumergirla en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

Tras el aclarado y la eliminación del PVP superfluo, se obtiene una película continua de lámina plana con características microestructurales de las membranas de UF que tiene una dimensión de al menos 10×15 cm. La membrana presenta una fina capa superior (1-3 micrómetros) y una capa porosa por debajo (espesor: 230-250 micrómetros).

<u>Ejemplo 2:</u> Procedimiento general de preparación de las membranas de lámina plana de PPSU (invención, membrana D)

En un matraz de tres bocas equipado con un agitador magnético, se calienta una mezcla de 80 ml de N-metilpirolidona, 5g de polivinilpirolidona (Luvitec® K90) y 15g de PPSU (Radel® R5000) con agitación suave a 60 °C hasta obtener una solución viscosa clara y homogénea. La solución se desgasifica durante la noche a temperatura ambiente. Después, la solución de la membrana se recalienta a 60 °C durante 2 horas y se vierte en una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 40 °C de temperatura. Se deja reposar la película de membrana durante 30 segundos antes de sumergirla en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

Tras el aclarado y la eliminación del PVP superfluo, se obtiene una película continua de lámina plana con características microestructurales de las membranas de UF que tiene una dimensión de al menos 10×15 cm. La membrana presenta una fina capa superior (30-100 nm) y una capa porosa por debajo (espesor: 230-250 micrómetros).

<u>Ejemplo 3:</u> Procedimiento general para la preparación de membranas de lámina plana de mezcla PESU/PPSU en proporción 90:10 (invención, membrana B)

En un matraz de tres bocas equipado con un agitador magnético, se calienta una mezcla de 80 ml de N-metilpirolidona, 5 g de polivinilpirolidona (Luvitec® K90) y 13,5 g de PESU (Ultrason® E 3010P) y 1,5 g de PPSU (Radel® R5000) con agitación suave a 60 °C hasta obtener una solución viscosa clara y homogénea. La solución se desgasifica durante la noche a temperatura ambiente. Después, la solución de la membrana se recalienta a 60 °C durante 2 horas y se cuela en una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 40 °C de temperatura. Se deja reposar la película de membrana durante 30 segundos antes de sumergirla en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

Tras el aclarado y la eliminación del PVP superfluo, se obtiene una película continua de lámina plana con características microestructurales de las membranas de UF que tiene una dimensión de al menos 10x15 cm. La membrana presenta una fina capa superior (30-100 nm) y una capa porosa por debajo (espesor: 230-250 micrómetros).

Ejemplo 4: Procedimiento general para la preparación de membranas de lámina plana de mezcla PESU/PPSU en proporción 80:20 (invención, membrana C)

En un matraz de tres bocas equipado con un agitador magnético, se calienta una mezcla de 80 ml de N-metilpirolidona, 5 g de polivinilpirolidona (Luvitec® K90) y 12 g de PESU (Ultrason® E 3010P) y 3 g de PPSU (Radel® R5000) con agitación suave a 60 °C hasta obtener una solución viscosa clara y homogénea. La solución se desgasifica durante la noche a temperatura ambiente. Después, la solución de la membrana se recalienta a 60 °C durante 2 horas y se vierte en una placa de vidrio con una cuchilla de colada (300 micrómetros) a 40 °C de temperatura. Se deja reposar la película de membrana durante 30 segundos antes de sumergirla en un baño de agua a 25 °C durante 10 minutos.

Tras el aclarado y la eliminación del PVP superfluo, se obtiene una película continua de lámina plana con características microestructurales de las membranas de UF que tiene una dimensión de al menos 10x15 cm. La membrana presenta una fina capa superior (30-100 nm) y una capa porosa por debajo (espesor: 230-250 micrómetros).

Ejemplo 5: Procedimiento general de preparación de las membranas de microfiltración monocanal cilíndricas de PESU (referencia, membrana E)

Una solución polimérica de 20 % de PESU (Ultrason® E 3010P), 7 % de polivinilpirrolidona (Luvitec® K90), 10 % de glicerol y 63 % de N-metilpirrolidona se extrude a través de una boquilla de extrusión que tiene un diámetro de 1,0 mm y una aguja de 0,5 mm. A través de las agujas se inyecta una solución de 25 % de NMP en 75 % de agua, como resultado de lo cual se forman canales en la solución de polímero. El diámetro de los canales es de 0,8 mm, el diámetro exterior es de 1,3 mm. La velocidad de extrusión es de 15 m/min, el baño de coagulación tiene una temperatura de 80 °C y la longitud del recorrido a través del vapor de agua es de 30 cm. Tras el enjuagado y la eliminación del PVP superfluo se obtiene una membrana que tiene una permeabilidad superior a 400 l/(m h 0,1 Mpa) (en relación con los canales).

Ejemplo 6: Procedimiento general para la preparación de membranas de microfiltración cilíndricas de un canal de PPSU (invención, membrana F)

Una solución polimérica de 23 % de PPSU (Radel® R5000), 8 % de polivinilpirrolidona (Luvitec® K90) y 69 % de N-metilpirrolidona se extrude a través de una boquilla de extrusión que tiene un diámetro de 1,0 mm y una aguja de 0,5 mm. A través de las agujas se inyecta una solución de NMP al 25% en agua al 75%, como resultado de lo cual se forman canales en la solución de polímero. El diámetro de los canales es de 0,8 mm, el diámetro exterior es de 1,3 mm. La velocidad de extrusión es de 15 m/min, el baño de coagulación tiene una temperatura de 80°C y la longitud del recorrido a través del vapor de agua es de 30 cm. Tras el enjuagado y la eliminación del PVP superfluo se obtiene una membrana que tiene una permeabilidad superior a 200 l/(m h 0,1 Mpa) (en relación con los canales).

Ejemplo 7: Procedimiento general de preparación de las membranas de ultrafiltración cilíndricas de canales múltiples PESU (referencia, membrana G)

Una solución polimérica de 20 % de PESU (Ultrason® E 3010P), 9% de polivinilpirrolidona (Luvitec® K90), 10 % de glicerol y 61 % de N-metilpirrolidona se extrude a través de una boquilla de extrusión con un diámetro de 4,0 mm y 7 agujas de 0,8 mm. A través de las agujas se inyecta una solución de NMP al 40% en agua al 60%, con lo que se forman canales en la solución polimérica. El diámetro de los canales es de 0,9 mm, el diámetro total es de 4,0 mm. La velocidad de extrusión es de 7 m/min, el baño de coagulación tiene una temperatura de 80 °C y la longitud del recorrido a través del vapor de agua es 20 cm. Tras el enjuagada y la eliminación del PVP superfluo se obtiene una membrana que tiene una permeabilidad superior a 400 l/(m h 0,1 MPa) (en relación con los canales).

Ejemplo 8: Procedimiento general para la preparación de membranas de ultrafiltración de canales múltiples cilíndricos de PPSU (invención, membrana H)

Una solución polimérica de 23 % de PPSU (Radel® R5000), 11 % de polivinilpirrolidona (Luvitec® K90) y 66 % de N-metilpirrolidona se extrude a través de una boquilla de extrusión que tiene un diámetro de 4,0 mm y 7 agujas de 0,9

mm. A través de las agujas se inyecta una solución de NMP al 40% en agua al 60%, con lo que se forman canales en la solución polimérica. El diámetro de los canales es de 0,9 mm, el diámetro total es de 4,0 mm. La velocidad de extrusión es de 7 m/min, el baño de coagulación tiene una temperatura de 80 °C y la longitud del recorrido a través del vapor de agua es 20 cm. Tras el enjuagada y la eliminación del PVP superfluo se obtiene una membrana que tiene una permeabilidad superior a 200 l/(m h 0,1 Mpa) (en relación con los canales).

Ejemplo 9: Propiedades mecánicas y evaluación por GPC de membranas de lámina plana tras su exposición a una solución concentrada de NaOCl a pH=6

Las membranas de lámina plana de los ejemplos 1 a 4 se someten a pruebas de estabilidad química del NaOCl. Las láminas planas, de 10×12 cm de longitud, lavadas previamente en 500 ml de agua durante 30', se colocan mojadas en un matraz cerrado de 500 ml con una solución de NaOCl de 1.000 ppm (cloro libre total) a temperatura ambiente. Se utiliza 0,1N HCl para ajustar el pH=6 y el pH=8.

La solución de NaOCl se sustituye cada 24 horas y la prueba se realiza durante 3 días. Transcurrido este tiempo, las membranas se retiran de la solución de NaOCl y se lavan varias veces con $NaHSO_3$(aq) al 0,5% y agua. A continuación, las membranas se acondicionan al 50 % de humedad a temperatura ambiente durante 48 horas antes de evaluar sus propiedades mecánicas y la variación del peso molecular. Se recortan sondas en forma de mancuerna de 7,5 cm de largo y 1,3/0,5 cm de ancho y se utilizan para evaluar las propiedades mecánicas de la membrana.

La reducción de las propiedades mecánicas y del peso molecular (Mw y Mn) debido a la exposición al NaOCl está relacionada con la degradación del polímero de la membrana. Los resultados se presentan en la Tabla 1 y la Tabla 2.

Tabla 1: Reducción de las propiedades mecánicas de las membranas de lámina plana expuestas durante 4 días a NaOCl (1.000 ppm, pH=6) debido a la degradación química. Datos como promedio de 5 mediciones de muestras. Procedimiento de Prueba: ISO527-1; Tipo de sonda: Tipo 5A. Sonda de fuerza: 100N; Velocidad: 50 mm/min.

Membrana de Lámina Plana	**Relación PESU/PPSU**	**Alargamiento a la rotura (%)**	
		Inicio	**Después de 4 días**
A *(Referencia)*	100/0	20,0±1,4	5,5±1,1 (-73 %)
B	90/10	21,6±2,4	6,9±1,2 (-68 %)
C	80/20	18,5±1,8	7,1±1,1 (-62 %)
D	0/100	18,5±1,7	10,4±1,6 (-44 %)

Tabla 2: Reducción del peso molecular de las membranas planas expuestas durante 4 días en 1.000 ppm de NaOCl (cloro libre total) a pH=6 debido a la degradación química. Cromatografía de permeación en gel (GPC) realizada en dimetilacetamida + 0,5 % de LiBr. Calibración: polimetilmetacrilato

Membrana de lámina plana	**Relación PESU/PPSU**	**Mw (Da)**		**Mn (Da)**	
		Inicio	**Después de 4 días**	**Inicio**	**Después de 4 días**
A *(Referencia)*	100/0	54730	43.630 (-20 %)	21280	12.460 (-41 %)
B	90/10	53.760	47.430 (-12 %)	18.170	15.050 (-17 %)
C	80/20	54.670	48.560 (-11 %)	20.510	17.250 (-16 %)
D	0/100	57.910	52.230 (-10 %)	20.420	17.100 (-16 %)

La Tabla 1 y la Tabla 2 indican claramente que para las membranas de lámina plana la resistencia a la exposición a altas concentraciones de cloro a pH=6 (condición ácida) es mayor para las membranas producidas con polifenilsulfona, sola o en mezcla con polietersulfona. Esta mayor tolerancia al cloro se traduce en una menor reducción de las propiedades de elongación, así como del peso molecular de la membrana si se compara con la membrana de referencia de polietersulfona (PESU) al 100%.

Ejemplo 10: Evaluación de las propiedades mecánicas y del peso molecular de las membranas de lámina plana tras su exposición a una solución concentrada de NaOCl a pH=8 (prueba realizada como en el ejemplo 9, pero a pH=8; se utiliza 0,1N HCl para ajustar el valor del pH.

La reducción de las propiedades mecánicas y del peso molecular (Mw y Mn) debido a la exposición al NaOCl está relacionada con la degradación del polímero de la membrana. Los resultados se presentan en la Tabla 3 y la Tabla 4.

Tabla 3: Reducción de las propiedades mecánicas de las membranas de lámina plana expuestas durante 4 días a NaOCl (1.000 ppm, pH=8) debido a la degradación química. Datos como promedio de 5 mediciones de muestras. Procedimiento de Prueba ISO527-1; Tipo de sonda: Tipo 5A. Sonda de fuerza: 100N; Velocidad: 50 mm/min.

Membrana de Lámina Plana	**Relación PESU/PPSU**	**Alargamiento a la rotura (%)**	
		Inicio	**Después de 4 días**
A *(Referencia)*	100/0	19,9±1,4	5,1±1,2 (-74 %)
B	90/10	19,6±2,4	7,8±1,8 (-60 %)
C	80/20	18,5±1,8	7,3±1,3 (-61 %)
D	0/100	18,5±1,7	10,2±1,8 (-45 %)

Tabla 4: Reducción del peso molecular de las membranas planas expuestas durante 4 días en 1.000 ppm de NaOCl (cloro libre total) a pH=8 debido a la degradación química. Cromatografía de permeación en gel (GPC) realizada en dimetilacetamida + 0,5% de LiBr. Calibración: polimetilmetacrilato

Membrana de lámina plana	**Relación PESU/PPSU**	**Mw (Da)**		**Mn (Da)**	
		Inicio	**Después de 4 días**	**Inicio**	**Después de 4 días**
A *(Referencia)*	100/0	54.730	47.360 (-13,5 %)	21.280	14.860 (-30 %)
B	90/10	53.760	50.290 (-6,5 %)	18.170	15.850 (-13 %)
C	80/20	54.670	50.580 (-8 %)	20.510	18.350 (-13 %)
D	0/100	57.910	54.200 (-6 %)	20.420	18.850 (-10 %)

La Tabla 3 y la Tabla 4 indican claramente que, para las membranas de lámina plana, la resistencia a la exposición a altas concentraciones de cloro a pH=8 (condición básica) es mayor para las membranas producidas con polifenilsulfona, sola o en mezcla con polietersulfona. Esta mayor tolerancia al cloro se traduce en una menor reducción de las propiedades mecánicas, así como del peso molecular de la membrana si se compara con la membrana de referencia de polietersulfona (PESU) al 100 %.

Por supuesto, la notable mejora de las propiedades mecánicas tras la degradación por cloro conseguida con la membrana con base en polifenilsulfona tanto a pH=6 como a pH=8 se refleja en una flexibilidad inicial ligeramente inferior, especialmente para la membrana con una mayor cantidad de polímero de polifenilsulfona (membranas C, D).

<u>Ejemplo 11:</u> Evaluación del flujo de agua, la recuperación de flujo y la retención de PVP en membranas de lámina plana de PESU/PPSU

Se realiza el flujo de agua y la capacidad de limpieza (recuperación de flujo) de las membranas de lámina plana de los ejemplos 1 a 4. La membrana PESU en blanco se considera como referencia, y 1 % de PVP (Kollidon®K30 de BASF) se utiliza para evaluar la retención y la recuperación de flujo.

Se prueban dos membranas para cada composición y los resultados son la media de las dos mediciones.

El experimento consiste en cinco pasos principales: flujo de agua inicial, retención de PVP, enjuague con agua, limpieza química y flujo de agua final. Esta secuencia se repite 2 veces para cada membrana.

En una ejecución típica, se recorta una tira de membrana de dimensiones adecuadas de la lámina plana correspondiente y se monta en la célula de flujo transversal (se utiliza un soporte de PP como apoyo). La membrana se precompacta hasta obtener un flujo de agua constante, luego se reduce la presión y se mide el flujo de agua inicial durante aproximadamente 1 hora (Tabla 5). La retención de PVP se obtiene utilizando una solución al 1 % de PVP a P= 0,05 Mpa bajo condiciones de flujo cruzado a temperatura ambiente durante aproximadamente 1 hora.

El flujo de agua se mide antes y después de la filtración con PVP a P= 0,1 Mpa. También se mide después de 15 minutos de limpieza química (NaOH 0,2%) tamponando la célula de la membrana. El ciclo global se repite 2 veces y se estima el flujo restante para las diferentes membranas.

Tabla 5: Flujo de agua, recuperación de flujo y retención de PVP para membranas de lámina plana con base en diferentes composiciones de PESU/PPSU. Membranas producidas con un grosor de 300 micrómetros.

Membrana de lámina plana	Relación PESU/PPSU	Flujo de agua inicial (Kg/m2*h*0,1 Mpa)	Flujo de agua final (Kg/m2*h*0,1 Mpa)	Recuperación de flujo (%)	Retención de PVP (%)
A (Ref.)	100/0	430	300	70 %	88 %
B	90/10	535	335	63 %	92 %
C	80/20	525	345	66 %	92 %
D	0/100	390	270	69 %	91 %

Ejemplo 12: Evaluación de las propiedades mecánicas y del peso molecular de las membranas cilíndricas de microfiltración de un solo canal tras su exposición a una solución concentrada de NaOCl a pH=8

Las membranas cilíndricas de los ejemplos 5 y 6 se someten a pruebas de estabilidad química del NaOCl. Las membranas, de 4 cm de longitud y 2,25 mm de diámetro, lavadas previamente en 500 ml de agua durante 30', se colocan húmedas en un matraz cerrado de 500 ml con una solución de NaOCl de 2.000 ppm (cloro libre total) a temperatura ambiente. Se utiliza 0,1N HCl para ajustar el pH=8.

La solución de NaOCl se sustituye cada 24 horas y la prueba se realiza durante 7 días. Transcurrido este tiempo, las membranas se retiran de la solución de NaOCl y se lavan varias veces con $NaHSO_3$(aq) al 0,5 % y agua. A continuación, las membranas se acondicionan al 50 % de humedad a t.a durante 48 horas antes de evaluar sus propiedades mecánicas y la variación del peso molecular (por GPC).

La reducción de las propiedades mecánicas y del peso molecular (Mw y Mn) debido a la exposición al NaOCl está relacionada con la degradación del polímero de la membrana. Los resultados se presentan en la Tabla 6 y la Tabla 7.

Tabla 6: Reducción de las propiedades mecánicas de las membranas cilíndricas monocanal expuestas durante 7 días a NaOCl (2000ppm, pH=8) debido a la degradación química. Datos como promedio de 6 mediciones de muestras. Procedimiento de Prueba ISO527-1; Tipo de sonda: Tipo 5A. Sonda de fuerza: 100N; Velocidad: 50 mm/min.

Membrana cilíndrica de un solo canal	Relación PESU/PPSU	Alargamiento a la rotura (%)	
		Inicio	Después de 7 días
E *(Referencia)*	100/0	40,2±4,4	9,7±1,5 (-76 %)
F	0/100	44,6±3,6	29,5±1,2 (-34 %)

Tabla 7: Reducción del peso molecular de las membranas cilíndricas monocanal expuestas durante 7 días en 2.000 ppm de NaOCl (cloro libre total) a pH=8 debido a la degradación química. Cromatografía de permeación en gel (GPC) realizada en dimetilacetamida + 0,5 % de LiBr. Calibración: polimetilmetacrilato

Membrana cilíndrica de un solo canal	Relación PESU/PPSU	Mw (Da)		Mn (Da)	
		Inicio	Después de 7 días	Inicio	Después de 7 días
E *(Referencia)*	100/0	55,900	40,400 (-28 %)	16,300	11,200 (-31 %)
F	0/100	54,400	43,400 (-20 %)	18,700	13,800 (-26 %)

Ejemplo 13: Evaluación de las propiedades mecánicas y del peso molecular de las membranas cilíndricas de ultrafiltración de canales múltiples tras su exposición a una solución concentrada de NaOCl a pH=8

Las membranas cilíndricas de los ejemplos 7 y 8 se someten a pruebas de estabilidad química del NaOCl. Las membranas, de 4 cm de longitud y 3,75 mm de diámetro, lavadas previamente en 500 ml de agua durante 30', se colocan húmedas en un matraz cerrado de 500 ml con una solución de NaOCl de 2.000 ppm (cloro libre total) a temperatura ambiente. Se utiliza 0,1N HCl para ajustar el pH=8.

La solución de NaOCl se sustituye cada 24 horas y la prueba se realiza durante 7 días. Transcurrido este tiempo, las membranas se retiran de la solución de NaOCl y se lavan varias veces con $NaHSO_3$(aq) al 0,5 % y agua. A

continuación, las membranas se acondicionan al 50 % de humedad a t.a durante 48 horas antes de evaluar sus propiedades mecánicas y la variación del peso molecular (por GPC).

La reducción de las propiedades mecánicas y del peso molecular (Mw y Mn) debido a la exposición al NaOCl está relacionada con la degradación del polímero de la membrana. Los resultados se presentan en la Tabla 8 y la Tabla 9.

Tabla 8: Reducción de las propiedades mecánicas de las membranas cilíndricas de canales múltiples expuestas durante 7 días a NaOCl (2.000ppm, pH=8) debido a la degradación química. Datos como promedio de 6 mediciones de muestras. Procedimiento de Prueba ISO527-1; Tipo de sonda: Tipo 5A. Sonda de fuerza: 100N; Velocidad: 50 mm/min.

Membrana cilíndrica de canales múltiples	**Relación PESU/PPSU**	**Alargamiento a la rotura (%)**	
		Inicio	**Después de 7 días**
G *(Referencia)*	100/0	37,0±3,9	6,6±1,3 (-82 %)
H	0/100	42,6±4,9	13,4±1,5 (-69 %)

Tabla 9: Reducción del peso molecular de las membranas cilíndricas de canales múltiples expuestas durante 7 días en 2000 ppm de NaOCl (cloro libre total) a pH=8 debido a la degradación química. Cromatografía de permeación en gel (GPC) realizada en dimetilacetamida + 0,5 % de LiBr. Calibración: polimetilmetacrilato

Membrana cilíndrica de canales múltiples	**Relación PESU/PPSU**	**Mw (Da)**		**Mn (Da)**	
		Inicio	**Después de 7 días**	**Inicio**	**Después de 7 días**
G *(Referencia)*	100/0	55,800	43,700 (-22 %)	16,500	11,300 (-32 %)
H	0/100	54,100	45,600 (-16 %)	18,500	15,000 (-19 %)

Las Tablas 6 a 9 indican claramente que, para las membranas cilíndricas de uno o múltiples canales, la resistencia a la exposición a altas concentraciones de cloro a pH=8 (condición básica) es mayor para las membranas producidas con polifenilsulfona. Esta mayor tolerancia al cloro se traduce en una menor reducción de las propiedades mecánicas, así como del peso molecular de la membrana si se compara con la membrana de referencia de polietersulfona (PESU) al 100%.

<u>Ejemplo 14:</u> Evaluación del cloro orgánico y del peso molecular de las membranas cilíndricas de canales múltiples tras su exposición a una solución concentrada de NaOCl a pH=8 y T= 45°C

Las membranas cilíndricas de los ejemplos 7 y 8 se analizan con base en la cantidad de cloro orgánico ligado al polímero de la membrana y de la reducción del peso molecular debido a la amplia exposición al NaOCl. Las membranas, de 12 cm de longitud y 3,75 mm de diámetro, lavadas previamente en 500 ml de agua durante 30', se colocan húmedas en un matraz cerrado de 500 ml con una solución de NaOCl de 2.000 ppm (cloro libre total) a T= 45 °C. Se utiliza 0,1N HCl para ajustar el pH=8.

La solución de NaOCl se sustituye cada 24 horas y la prueba se realiza durante 6 días. Transcurrido este tiempo, las membranas se retiran de la solución de NaOCl y se lavan varias veces con NaHSO3(aq) al 0,5%, agua y luego EtOH. A continuación, las membranas se secan en la estufa a presión reducida a 40 °C durante la noche. El cloro orgánico se evalúa mediante análisis de elementos (ICP-MS) como diferencia entre el cloro total y el cloro iónico.

Tabla 10: Reducción del peso molecular (Mw y Mn) para la membrana de canales múltiples con base en PESU expuesta a 2.000 ppm de NaOCl (cloro libre total) a pH=8 y T=45 °C. Cloro orgánico ligado a la membrana debido a la exposición al NaOCl. Cromatografía de permeación en gel (GPC) realizada en dimetilacetamida + 0,5 % de LiBr. Calibración: polimetilmetacrilato

Exposición al cloro (ppm/h)	**Membrana cilíndrica multicanal PESU**		
	Mw (Da)	**Mn (Da)**	**Cloro orgánico (g/100g)**
0	55,420	15,160	0,40
4,475	51,840	12,720	1,02

Exposición al cloro (ppm/h)	Membrana cilíndrica multicanal PESU		
	Mw (Da)	Mn (Da)	Cloro orgánico (g/100g)
44,375	48,730	10,880	1,93
71,625	44,400	9,640	2,23
116,125	39,780	8,844	2,97
141,625	34,900	7,937	3,2
251,125	34,520	7,398	3,77

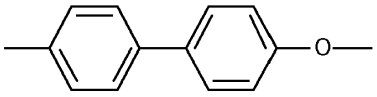
Tabla 11: Reducción del peso molecular (Mw y Mn) para la membrana de canales múltiples con base en PPSU expuesta a 2.000 ppm de NaOCl (cloro libre total) a pH=8 y T=45 °C. Cloro orgánico ligado a la membrana debido a la exposición al NaOCl. Cromatografía de permeación en gel (GPC) realizada en dimetilacetamida + 0,5 % de LiBr. Calibración: polimetilmetacrilato.

Exposición al cloro (ppm/h)	Membrana cilíndrica multicanal de PPSU		
	Mw (Da)	Mn (Da)	Cloro orgánico (g/100 g)
0	52,000	18,400	0,31
7000	50,100	18,300	0,42
35,000	47,600	17,000	0,53
72,000	45,300	15,100	0,83
100,000	44,100	14,400	0,93
150,000	42,500	13,400	1,01
260,000	40,900	12,900	1,07

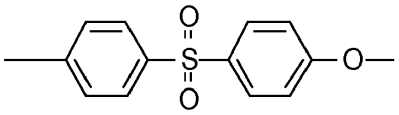
Las Tablas 10 a 11 muestran claramente que para las membranas de canales múltiples la reducción del peso molecular, Mw y Mn, es menor para la membrana con base en polifenilsulfona (PPSU) que para la basada en polietersulfona (PESU). La menor reducción del peso molecular causada por la agresiva actividad del radical hipoclorito se refleja también en una menor cloración de la membrana polimérica con base en polifenilsulfona.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de filtración, especialmente para la filtración de agua, en el que un líquido permea una membrana polimérica, cuyo procedimiento se **caracteriza porque** el material polimérico de la membrana comprende en una cantidad del 50-100 % del peso total de los polímeros de la membrana un poliéter (A), cuya cadena principal consiste esencialmente en unidades repetitivas de las fórmulas (1) y (2)

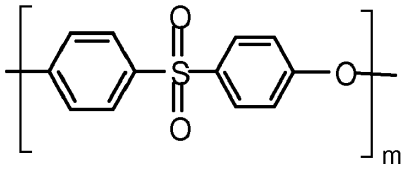


(1)



(2)

en orden alterno,
o dicho poliéter (A) en combinación con otro poliéter (B), que es una polietersulfona (PESU) que consiste esencialmente en unidades de repetición de la fórmula (2B),



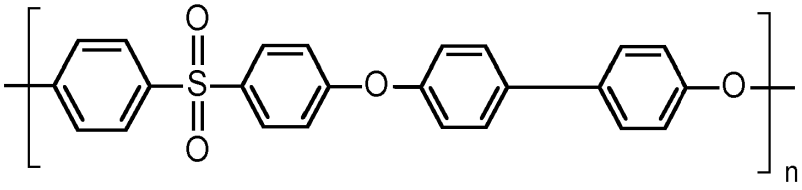
(2B)

en el que m oscila típicamente desde aproximadamente 40 y aproximadamente 2.000, se somete a un retrolavado químicamente mejorado que comprende una solución de un agente oxidante seleccionado entre H_2O_2, ozono, perácidos, ClO_2, $KMnO_4$, Cl_2, clorato, perclorato, hipoclorito.

2. Procedimiento de filtración de la reivindicación 1, en el que el poliéter (A) que contiene unidades repetitivas de las fórmulas (1) y (2) constituye al menos 5 % del peso total de los polímeros de la membrana.

3. Procedimiento de filtración de la reivindicación 1 o 2, en el que el poliéter (A) que contiene unidades de repetición de las fórmulas (1) y (2) tiene un peso molecular Mw desde el intervalo10 a 500 kDa, y preferentemente tiene una polidispersidad desde el intervalo 1,5 a 5,0.

4. Procedimiento de filtración de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el poliéter (A) que contiene unidades repetitivas de las fórmulas (1) y (2) se ajusta a la fórmula (3)



(3)

en la que n oscila entre 30 y 1000.

5. Procedimiento de filtración de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la membrana polimérica porosa comprende el poliéter (A) que consiste esencialmente en unidades repetitivas de las fórmulas (1) y (2), y opcionalmente otro poliéter (B) que consiste esencialmente en unidades repetitivas de la fórmula (2), en una cantidad de 50-100 % del peso total de los polímeros de la membrana,
en el que los polímeros que forman la membrana polimérica porosa consisten preferentemente en 1 parte en peso de poliéter (A) que contiene unidades repetitivas de las fórmulas (1) y (2) en orden alterno, y de 0 a 9 partes en peso de poliéter (B) que consiste esencialmente en unidades repetitivas de la fórmula (2).

6. Procedimiento de filtración de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la membrana polimérica es una membrana de filtración de agua, por ejemplo, para microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración,

ósmosis inversa.

7. Procedimiento de filtración de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la membrana es una membrana polimérica asimétrica obtenida a partir de una solución polimérica en un procedimiento de recubrimiento o en un procedimiento de inversión de fase, y el poliéter (A), y opcionalmente el poliéter (B), se ha añadido a la solución polimérica.

8. Procedimiento para el mantenimiento o la limpieza de un módulo o planta de filtración, especialmente para la filtración de agua, que contiene membranas de filtración de polímeros orgánicos que contienen un poliéter o una mezcla de poliéteres como los definidos en cualquiera de las reivindicaciones 1-5 u 8, cuyo procedimiento comprende el contacto de las membranas, especialmente el enjuague de las mismas, con una solución acuosa de un agente oxidante como el descrito en la reivindicación 1.