

ES 11 266929 10 Y
21
22
FECHA DE PRESENTACION
16 AGO. 1982



ESPAÑA

MODELO DE UTILIDAD

1 JUN. 1983

30 PRIORIDADES:
 31 NUMERO P 30 28 213.4
 32 FECHA 25-7-1980
 33 PAIS R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD
 61 CLASIFICACION INTERNACIONAL BOLD 13/04, 31/00

54 TITULO DE LA INVENCIÓN
 "UNA MEMBRANA DE ULTRAFILTRACION"

71 SOLICITANTE (S)
 AKZO NV (A3GW 31951 Div.)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
 IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

72 INVENTOR (ES)
 Dr. Erich Schindler y Franz Maier

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
 DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (MOD.-5763)

El invento se refiere a una membrana apropiada para la ultrafiltración y hecha a partir de una solución de poliamida.

Las membranas de ultrafiltración en forma de hilos huecos han sido dadas a conocer, por ejemplo, por la DE-OS 26 06 244. En el procedimiento que allí se describe, la solución consiste, por ejemplo, en una solución de poliamida al 15-25%, pudiendo ser ácido fórmico el disolvente. A esta solución se le añade una sustancia formadora de núcleo, por ejemplo, una sal metálica apropiada. La solución es introducida en un baño de coagulación después de extenderla por vertido. Terminada la coagulación, las sales metálicas son eliminadas por lavado en un baño, con lo cual se producen los poros deseados. La membrana producida de esta manera contiene en toda su superficie de sección transversal una redícula uniformemente distribuida de finos canales de filtración.

Se ha descubierto ahora que es posible fabricar membranas de poliamida también sin las sustancias formadoras de núcleo, que actúan como formadoras de poros, y que las hojas preparadas a partir de una solución de una poliamida en ácido fórmico tienen realmente un modo muy limitado, propiedades de ultrafiltración. La viscosidad de soluciones que pueden extenderse por vertido debe ser relativamente alta, lo cual conduce a que sólo resulten apropiadas para la fabricación de membranas obtenidas por vertido soluciones con elevadas concentraciones de poliamida. Pero éstas conducen a poros muy pequeños en una distribución muy espaciada y a rendimientos de ultrafiltración muy bajos y, así, no utilizables para ninguna finalidad conocida. Para

P- 5 obtener tamaños de poro y números de poro utilizables para asegurar un rendimiento suficiente en la ultrafiltración, por tanto, la concentración en poliamida de la solución debería disminuirse tanto que ya no podría extenderse por vertido.

10 El problema que se propone resolver el invento, por consiguiente, es el de preparar soluciones de una poliamida o de una mezcla de poliamidas en ácido fórmico, las cuales podrán trabajarse para obtener membranas extendidas por vertido, cuyas soluciones, en su concentración, pueden ajustarse de manera que las membranas obtenidas por vertido a partir de ellas presenten los deseados tamaños de poro y los deseados rendimientos de ultrafiltración.

15 De acuerdo con el invento, este problema es resuelto por el hecho de que la solución fabricada por alimentación de 1 a 7% aproximadamente de polietilenglicol, a una temperatura de menos de 18°, se vierte o aplica en forma de capa delgada sobre una hoja de soporte resistente a los componentes de la solución, se conduce a través de un baño de precipitación y lavado movido en contracorriente a la hoja de soporte y, a continuación, en forma de membrana coagulada y lavada, se separa de la hoja de soporte después de abandonar el baño y se seca.

25 Las relaciones cuantitativas correspondientes se indican en cada caso en tanto por ciento.

30 En una realización preferida de acuerdo con el invento, la membrana es estirada en relación de 1:1,5 a 1:2,5, por lo menos en una dirección, antes del secado. Gracias al estiramiento se consigue una consolidación de la membrana y el ajuste del tamaño de los poros. Ha demostrado

entonces ser favorable llevar a cabo el estiramiento de la membrana por tracción mediante una barra de estirar. Se consiguen resultados especialmente buenos si la barra de estirar se calienta uniformemente a una temperatura de unos 130 a 140°.

De acuerdo con el invento, las membranas de ultrafiltración se fijan por vía térmica al comienzo del proceso de secado. Convenientemente, la membrana, evitando una contracción longitudinal y/o transversal, se calienta a unos 130° para la fijación térmica con secado preliminar simultáneo y luego se acaba de secar a unos 60-80°. Puede evitarse la contracción longitudinal y/o la transversal depositando la hoja sobre una barra de transporte, sobre rodillos calentados, o similares.

En una forma de ejecución preferida del invento se emplea para la fabricación de la solución ácido fórmico con una concentración mínima de 80% aproximadamente. Resultan entonces rendimientos de ultrafiltración favorables si como solución se utiliza una con aproximadamente 12-22% de poliamida en, por lo menos, ácido fórmico al 75%.

Resultan membranas con tamaño de poro y rendimientos de ultrafiltración especialmente apropiados cuando se utilizan soluciones que contienen aproximadamente 14 a 20% de poliamida en ácido fórmico de, por lo menos, 75%.

Fundamentalmente, para el invento son apropiadas todas las poliamidas, copoliamidas y sus mezclas solubles en ácido fórmico y que conducen a soluciones fluidas con adición de glicol polietilénico. Han resultado ser especialmente apropiadas la poliamida 6, la poliamida 6.6 o los copolímeros de poliamida, por ejemplo de sal AH y épsilon-ca-

prolactama. La adición de 2-5% aproximadamente de polietilenglicol a la solución ha demostrado ser conveniente. También ha demostrado ser ventajoso mantener la temperatura de la solución o la temperatura del baño de coagulación y lavado a menos de 15°. Para favorecer la formación de la película es ventajoso un tiempo de permanencia de por lo menos 2 segundos en el aire ambiente.

La membrana, apropiada para la ultrafiltración, se caracteriza porque consiste en una película de ultrafiltración y una capa protectora, aumentando el tamaño de los poros de la capa protectora al alejarse de la película de ultrafiltración.

Por lo general, las membranas de ultrafiltración de acuerdo con el invento tienen un espesor de 10 a 300 μm . Las membranas de ultrafiltración con un espesor de 20 a 150 μm son las preferidas.

Se han fabricado membranas apropiadas para la ultrafiltración en los terrenos técnicos más diversos y cuyo rendimiento de ultrafiltración asciende aproximadamente a 50-20.000 $1/\text{m}^2\text{h}$.

Las propiedades de filtración se determinaron con dextranos de diferentes pesos moleculares promedios en soluciones acuosas (al 5%). El aparato era un Amicon TCF 10 y la presión era de 1 bar a 25°.

Una membrana con un rendimiento de ultrafiltración de 50 $1/\text{m}^2\text{h}$ bar retiene el dextrano con un peso molecular de 20.000 todavía hasta el 95%, una membrana con un rendimiento de ultrafiltración de 347 $1/\text{m}^2\text{h}$ bar retiene el dextrano con un peso molecular de 64.000 hasta el 85% y una membrana con un rendimiento de ultrafiltración de 13.800

1/m² h bar retiene el dextrano con un peso molecular de 2.000.000 hasta el 2%.

En el caso de membranas con elevado rendimiento de ultrafiltración, el tamaño de poros puede determinarse según el método del punto de soplado, en el cual el aire a 22°C es soplado a través de un filtro humedecido con alcohol (Método ASTM F 316-70 (1976)).

A partir de ello se puede calcular para una membrana con un rendimiento de ultrafiltración de 13.800 1/m² h bar el tamaño de poro en 300 nm, y para una membrana con un rendimiento de ultrafiltración de 13,80 1/m² h bar; en 500 nm.

El invento se explicará con más detalle con referencia a los dibujos y algunos ejemplos de realización.

En los dibujos muestran:

la figura 1, la sección transversal aumentada de una membrana de ultrafiltración de poliamida 6;

la figura 2, la representación a mayor escala de una superficie, formada por la capa protectora, de la membrana de la figura 1, con un rendimiento de ultrafiltración de 347 1/m² h bar;

la figura 3, la representación a mayor escala de una superficie, formada por la película de ultrafiltración, de la membrana de la figura 1, con un rendimiento de ultrafiltración de 347 1/m² h bar;

la figura 4, la representación a escala aumentada de una superficie, formada por la capa protectora, de una membrana con un rendimiento de ultrafiltración de 13.800 1/m² h bar; y

la figura 5, la representación a escala aumentada

de una superficie, formada por la película de ultrafiltración, de una membrana con un rendimiento de ultrafiltración de $13.800 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$.

Los valores característicos para las membranas del presente invento se han resumido en la Tabla II.

La membrana fabricada a partir de la solución I (según Tabla I) se ha representado en las figuras 1, 2 y 3.

La figura 1 muestra esquemáticamente la sección transversal a escala aumentada de esta membrana de ultrafiltración con una película de ultrafiltración H y la capa protectora. El tamaño de los poros de la membrana de ultrafiltración aumenta al aumentar la distancia desde la película de ultrafiltración. El grueso total de la membrana asciende a $30 \text{ }\mu\text{m}$ como se menciona en la Tabla II.

La figura 2 muestra la superficie de la capa protectora enfrentada a la película de ultrafiltración, de esta membrana de ultrafiltración.

La figura 3 muestra la superficie de la película de ultrafiltración de esta membrana de ultrafiltración con un rendimiento de ultrafiltración de $347 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$.

Las figuras 4 y 5 muestran las superficies de una membrana de ultrafiltración que se ha fabricado a partir de la solución IV (Tabla I), representando la figura 4 la superficie de la capa protectora y representando la figura 5 la superficie de la película de ultrafiltración con un rendimiento de ultrafiltración de $13.800 \text{ l/m}^2 \text{ h bar}$ (según Tabla II).

TABLA I

Solución Nº	Concen- tración de PA6, %	Peso mole- cular medio de PA6, Mn.	Concen- tración de PEG, %	Peso mole- cular medio del PEG, Mn	Grue capa. cada solu- ción
	%	Mn	%	Mn	
I	20	35.000	2	600	
II	16	35 000	3,2	600	
III	14	20 100	4,2	600	
IV	14	20 100	4,2	2 000	

5

10

15

20

25

30

TABLA I

Peso molecular medio del PEG, Mn	Grueso de capa aplicada de la solución, μm	Tiempo de permanencia al aire, segundos	Tiempo de permanencia en el baño de coagulación y lavado, segundos
Mn	μm	s	s
600	100	5	120
600	150	5	120
600	150	5	120
2 000	150	5	120

TABLA II

Solución nº	Rendimiento de ultrafiltración	
	$1/m^2$ h bar	μm
I	347	30
II	1 200	73
III	10 000	41
IV	13 800	70

5

10

15

20

25

30

- REIVINDICACIONES -

5 Los puntos que como característica de novedad se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Modelo de Utilidad, en España, por VEINTE años, son los que se reconocen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Membrana de ultrafiltración hecha a partir de una poliamida, copoliamida o una mezcla de poliamidas solubles en ácido fórmico, caracterizada porque consiste en una película de ultrafiltración y una capa protectora, aumentando el tamaño de los poros de la capa protectora al aumentar la distancia desde la película de ultrafiltración.

15 2ª.- Membrana según la reivindicación 1ª, caracterizada porque la membrana conjunta tiene un grueso de unas 10 a 300 μm .

20 3ª.- Membrana según la reivindicación 1ª, caracterizada porque la membrana conjunta tiene un grueso de aproximadamente 20 a 150 μm .

4ª.- Membrana según las reivindicaciones 1ª a 3ª, con un rendimiento de ultrafiltración de aproximadamente 50 a 20.000 $1/\text{m}^2$ h bar.

5ª.- "UNA MEMBRANA DE ULTRAFILTRACION".

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid,

03.SET.1982

P.A.

Fernando de Elencoro
Por pasar

10

15

20

25

30

ESCLA VARIABLE

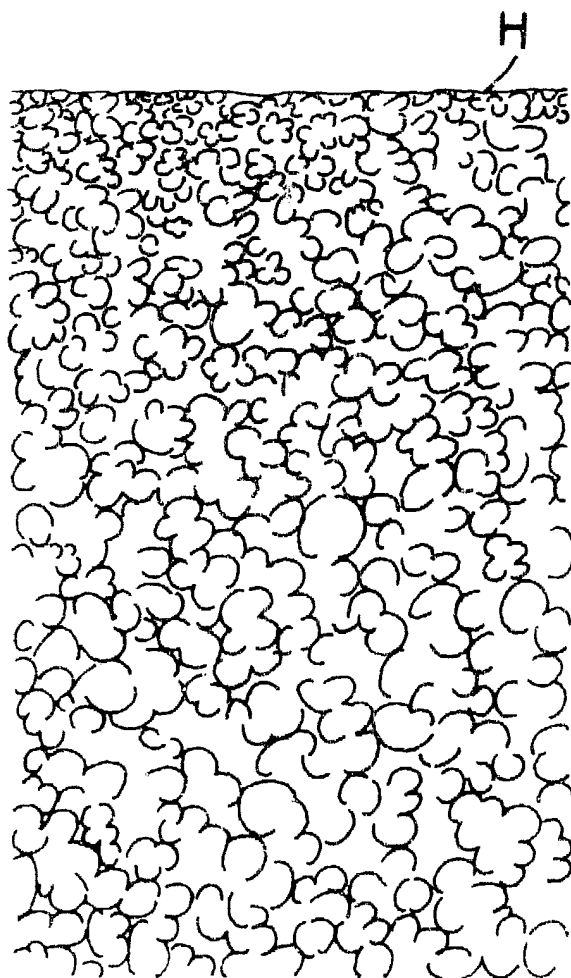
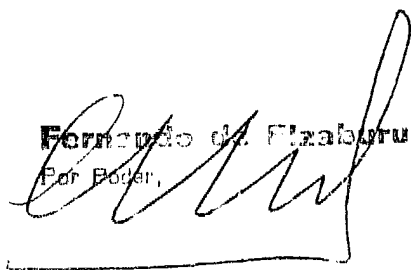


Fig. 1

Fernando de F. F. F. F.
Por Forder,



ESCALA VARIABLE



Fig. 2

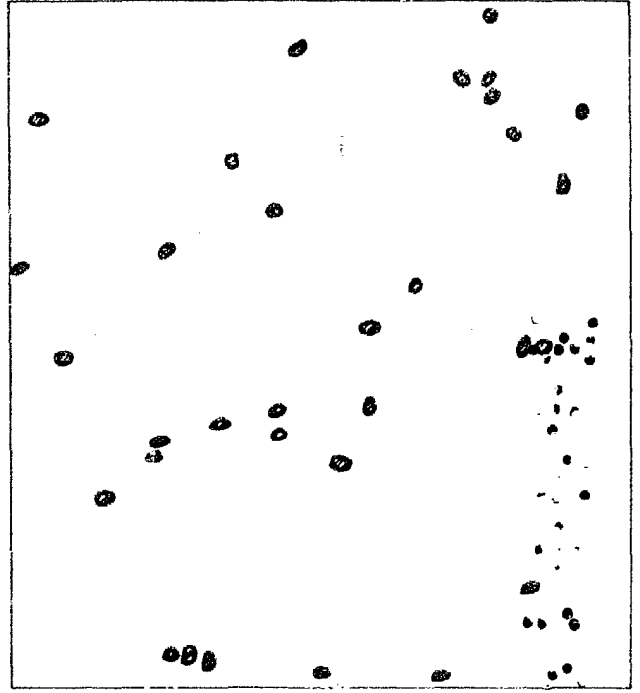


Fig. 3

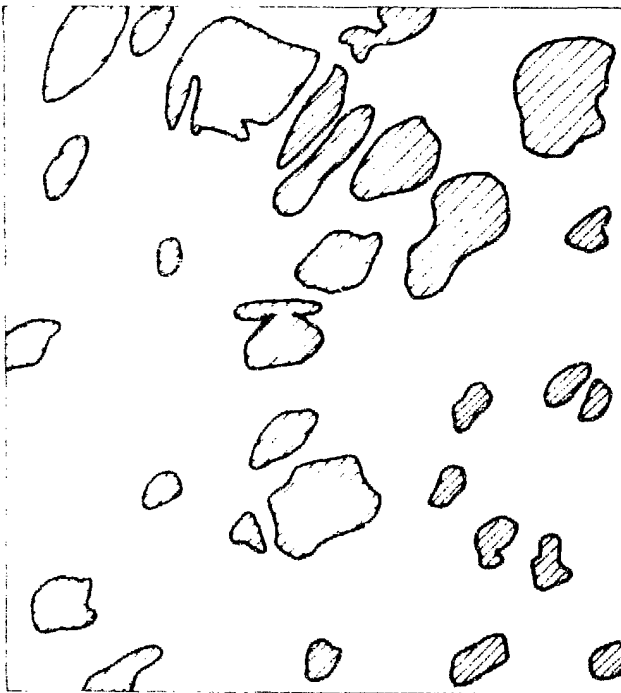


Fig. 4

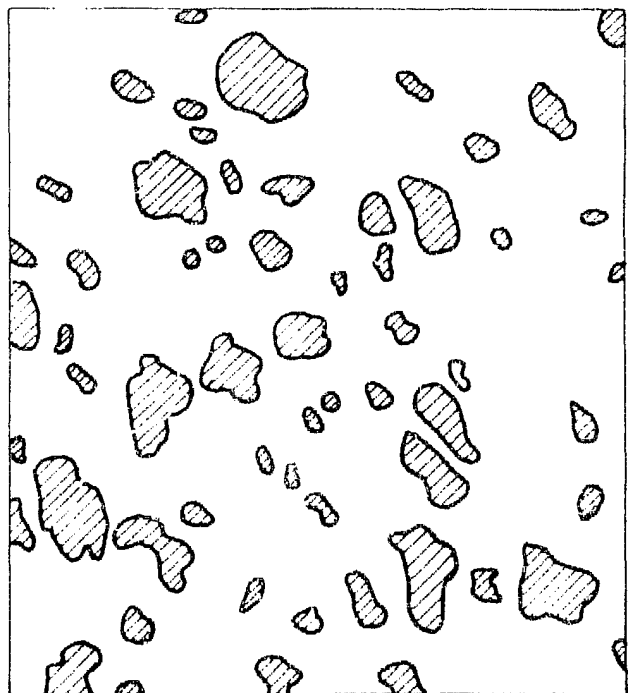


Fig. 5

Formando di *[illegible]*
[Handwritten signature]