



410178

Int. Cl.<sup>2</sup>: C02J

P A T E N T E

D E

I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MEMBRANAS POLIME-  
RICAS ANISOTROPICAS DE OSMOSIS INVERSA", a favor de la fir-  
ma italiana, MONTECATINI EDISON, S.p.A., residente en MILAN  
(Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a membranas polimé-  
ricas anisotrópicas de osmosis inversa dotadas de elevadas ca-  
racterísticas mecánicas y eléctricas y al método para la prepa-  
ración de dichas membranas.

5. Las membranas dotadas de permeabilidad selectiva se conocen desde hace mucho tiempo; asimismo, se conoce, desde hace mucho tiempo, el principio de la osmosis inversa según el cual, cuando una solución de una o mas sustancias disueltas en un disolvente común se bombea contra una membrana permosselectiva, o sea, una membrana que permite el paso del disolvente pero no del soluto bajo una presión mayor que la presión osmótica de la solución, es posible efectuar la
- 10.

410178



separación de los componentes de la solución.

Desde hace muchos años el principio de la osmosis inversa se aplica industrialmente para la desalinización de aguas salobres y del agua del mar. Para esta finalidad deben emplearse membranas aptas para permitir el paso del agua y rechazar las sales en ésta disueltas. Para este fin se utilizan normalmente membranas de acetato de celulosa que permiten un elevado paso del agua (disolvente) y un reducido paso de la sal (solute).

5. Las membranas de acetato de celulosa del tipo "anisotrópico" (llamadas también "Skinned membranas"), están constituidas por una capa superficial densa y homogénea de 0,1 a 0,2 micras de grosor y de una subestructura porosa que proporciona un soporte para la capa delgada.

10. Se sabe que la elevada permeabilidad de las membranas de acetato de celulosa con respecto al agua se debe a la delgada capa superficial que es la responsable de la capacidad desalinizadora de la membrana. El término "anisotrópico" indica que la capa delgada homogénea está únicamente presente en una de las dos caras de la membrana.

15. Las membranas de acetato de celulosa, si bien son las mas ampliamente utilizadas en los procedimientos de osmosis inversa, presentan ciertos inconvenientes que limitan, en una considerable extensión, la posibilidad de su empleo.

20. Los inconvenientes principales se deben a:

- 1) la hidrólisis (desacetilización) de los grupos acetílicos con el consiguiente cambio de la estructura química de la membrana y el aumento de su permeabilidad

410178



a la sal;

- 2) la compacidad de la estructura porosa de la membrana debido a la presión ejercida durante el procedimiento de osmosis inversa, con la consiguiente disminución de la cantidad de agua que pasa a través de la membrana; y finalmente;
- 3) la degradación bacteriológica del acetato de celulosa, con el consiguiente detrimento de la estructura química y física de la membrana.

10. Por todas estas razones el desarrollo de las membranas de osmosis inversa ha sido objeto de numerosos y profundos estudios, especialmente por lo que respecta a estas últimas capas.

15. Estas investigaciones se han descrito ampliamente en numerosos informes de la "Office of Saline Water" - U.S. Department of the Interior, U.S.A.

Entre los diversos materiales estudiados las poliamidas han demostrado ser particularmente interesantes y prometedoras.

20. Sin embargo, se ha encontrado que las poliamidas alifáticas lineales tienen una permeabilidad al agua demasiado baja en comparación con la del acetato de celulosa. Del informe Nº 150 de la "Office of Saline Water", se desprende que las poliamidas que tienen el hidrógeno amídico sustituido muestran una buena permeabilidad al agua, pero que tienen muy poca resistencia mecánica para ser transformadas en membranas. Por otra parte, las poliamidas que no tienen sustituyentes en los hidrógenos amídicos son mecánicamente resistentes, pero tienen unos valores de permeabi-

25.

410178



lidad al agua tan bajos que no permiten ningún uso práctico. Además, se conoce asimismo que los materiales poliméricos que han de utilizarse en la preparación de las membranas deben poseer cierta rigidez estructural en la cadena polimérica con el fin de poder obtener membranas con buena resistencia a la compacidad.

5. Además de las poliamidas se han probado otros materiales poliméricos para la preparación de membranas para osmosis inversa. De cualquier modo, estas investigaciones no han ofrecido resultado práctico alguno, por lo menos hasta el presente.

10. En dos patentes italianas procedentes, a nombre de la peticionaria, N<sup>as</sup>. 868.524 y 868.525, se han descrito membranas densas y homogéneas para la osmosis inversa, tomando como base poliamidas derivadas de la piperazina, con una permeabilidad al agua superior a la de membranas similares basadas en acetato de celulosa.

15. Además, estas membranas muestran buenas propiedades mecánicas que dependen de una cierta rigidez estructural derivada de la presencia del anillo de piperazina.

20. Las polipiperazinamidas descritas en estas patentes pueden transformarse en membranas del tipo de gel, pero no anisotrópicas, que por otra parte no muestran siempre propiedades satisfactorias.

25. Así pues, el objeto del presente invento consiste en proporcionar membranas anisotrópicas del tipo gel, para osmosis inversa, basadas en polipiperazinamidas, libres de los inconvenientes antes indicados.

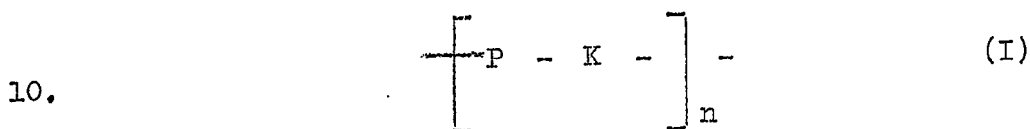
Otro objeto del presente invento consiste en pro-

410178



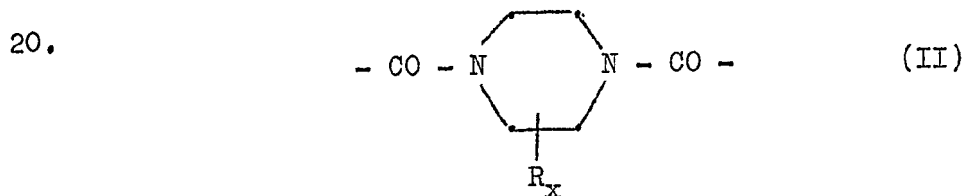
porcionar un procedimiento para la preparaci3n de membranas a base de polipiperazinamida, exentas de los inconvenientes antes citados.

5. Todos estos y todav3a otros objetos se lograr3n con las membranas de osmosis inversa a base de polipiperazinamidas que, seg3n el invento, tienen una estructura definida por la f3rmula (I) siguiente:



en donde

15. 1) n es un n3mero entero, suficientemente elevado para que tenga un peso molecular apropiado para la formaci3n de una membrana;  
2) el grupo - P - es un radical org3nico bivalente que tiene la estructura (II) siguiente:



25. en la que  $\text{---N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N---}$ , representa el anillo de piperazina,

X es un n3mero entero comprendido entre 1 y 8 y  
R es un grupo sustituyente como alquilo, mas particularmente, metilo o etilo. Los grupos sustituyentes

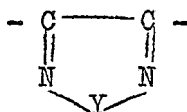
410178



5. R, cuando están presentes en el anillo de piperazina en un número superior a 1, pueden disponerse en una posición estérica con respecto al anillo; así pues, la fórmula (II) incluye los estereoisómeros puros (cis-trans) así como sus mezclas.

Se obtienen resultados particularmente ventajosos cuando R es un alquilo inferior, como metilo o etilo y cuando x es 1 o 2;

10. 3) el grupo - K - representa un radical orgánico bivalente de la estructura (III) siguiente:



(III)

15.

en la que



20. Un grupo preferido de polipiperazinamidas con la estructura  $[- P - K -]$  antes indicada que se utiliza de conformidad con el presente invento, incluye:

- poli(2-metilpiperazintiofurazanamida);
- poli(trans-2,5-dimetilpiperazintiofurazanamida),
- poli(2-metilpiperazinfurazanamida);
- poli(trans-2,5-dimetilpiperazinfurazanamida).

25.

Estas poliamidas pueden prepararse según los procedimientos descritos en la solicitud de patente española nº 393.605 depositada el 24 de julio de 1971 a nombre de la peticionaria. Estas poliamidas pueden utilizarse o bien solas o en mezclas apropiadas entre sí o con otros

410178



materiales de un tipo poliamídico o de otros tipos.

La presencia del radical orgánico bivalente que tiene la estructura (III) confiere a la membrana según el invento una excelente resistencia a la compacidad y, en

5. general, buenas características de resistencia química, tanto frente a los agentes de oxidación como a otros agentes químicos, posiblemente presentes en el agua que ha de tratarse, junto con una elevada estabilidad térmica.

- Las membranas de conformidad con este invento
10. poseen una estructura anisotrópica que se caracteriza por una capa densa y homogénea que permite una elevada reyección salina, y por una subestructura porosa, que actúa de soporte y permite lograr un elevado flujo de agua.

- Las membranas del tipo antes descrito pueden prepararse según un procedimiento, todavía objeto de este invento, que prevee, en el orden que se ofrece, las siguientes etapas:
15. prepararse según un procedimiento, todavía objeto de este invento, que prevee, en el orden que se ofrece, las siguientes etapas:

- 1ª - la preparación de una solución de las polipiperazinamidas en un disolvente orgánico apropiado;
20. 2ª - el esparcimiento de la solución sobre una placa plana de vidrio;
- 3ª - la formación de las membranas mediante la evaporación parcial del disolvente;
- 4ª - la coagulación de la membrana para obtener una
25. estructura de tipo gel, sumergiendo la propia membrana en agua y finalmente, de preferencia, pero no necesariamente;
- 5ª - un tratamiento térmico de la membrana.

410178



1ª Etapa:

La concentración de poliamida en la solución puede variar dentro de una amplia gama, por lo general comprendida entre 5 y 60%, en peso con respecto al peso de la solución.

5. En la preparación de la solución se utilizan disolventes orgánicos para la poliamida del tipo polar y solubles en agua, pertenecientes a la clase m de los disolventes que forman enlaces de hidrógeno (m -H-bonding group), con un parámetro de solubilidad  $\delta > 8$  (cal/cc)<sup>1/2</sup>, de conformidad con la clasificación dada por H. Burrell en: Polymer Handbook IV-341-J. Brandrup, E.N. Immergut Editor-Interscience, N.Y., en donde el polímero empleado es soluble en por lo menos el 5% de su peso.

Ejemplos de dichos disolventes son:

15. dimetilformamida, dimetilacetamida, dimetilsulfoxido, N-metilpirrolidona, tetrametilsulfona y similares. Los disolventes preferidos son: N-metilpirrolidona y dimetilacetamida.

20. Como tercer componente de la solución puede estar presente, de preferencia, una sal soluble en agua y en el disolvente orgánico. Ejemplos de dichas sales son: LiCl, LiNO<sub>3</sub>, LiBr, CaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, MgClO<sub>4</sub> y similares.

25. Además del componente salino, en ciertas ocasiones puede estar presente agua como cuarto componente de la solución.

Por lo general, la sal puede estar presente en la solución aún en cantidad elevada.

La solución puede prepararse de diversos modos, por ejemplo, utilizando una mezcladora mecánica y filtrarse

410178



luego a través de un diafragma poroso o una membrana filtrante, o a través de otros sistemas filtrantes distintos.

La solución se prepara, por lo general, a la temperatura ambiente; en ciertos casos, por lo menos al principio,

5. la disolución de la poliamida se acelera mediante calentamiento en un recipiente cerrado.

2ª etapa:

Se esparce la solución obtenida en la primera etapa sobre una placa plana de vidrio por medio de un

10. extendedor de película.

El esparcimiento se lleva a cabo, por lo general, a la temperatura ambiente y el grosor de la película resultante varía dentro de una amplia gama, por lo general comprendida entre 0,002 y 0,2 cm.

15. De este modo resulta posible obtener membranas con una forma plana final.

Como soporte de colada, además del vidrio, puede utilizarse cualquier otro material apropiado, como por ejemplo, una placa metálica, una película de polietileno-

20. terftalato, vehículos porosos y otros materiales similares, ya sea en formas tubulares, planas u otras.

3ª etapa:

La solución colada sobre la placa plana de vidrio se calienta para evaporar parcialmente el disolvente. La

25. duración y la temperatura de la evaporación parcial del disolvente puede variar dentro de amplios límites, en relación con el tipo de disolvente utilizado, en la composición de la solución y del grosor de la membrana que ha de obtenerse.

La temperatura de la evaporación parcial del



disolvente está comprendida, por lo general, entre 70°C y 200°C y, de preferencia, entre 80°C y 180°C. La duración de la evaporación está comprendida, por lo general, entre 1 minuto y 3 horas, y de preferencia entre 3 y 30 minutos.

5. Con la variación apropiada de la duración de la evaporación y de la temperatura de ésta es posible obtener membranas que, en su forma final, ofrezcan las propiedades deseadas de flujo y reyección de sal.

4ª etapa:

10. Después de la evaporación parcial del disolvente se coagula la membrana mediante inmersión en agua para convertirla en una estructura de tipo gel.

La temperatura del baño de coagulación está comprendida, por lo general, entre 0°C y 30°C, pero de preferencia está comprendida entre 0°C y 5°C.

- 15.

En ciertas ocasiones puede ser útil el empleo de una solución salina acuosa como baño de coagulación.

Las sales que normalmente pueden utilizarse para ser disueltas en el agua de coagulación son: NaCl, MgSO<sub>4</sub>,

20. CaCl<sub>2</sub> y otras sustancias afines.

La concentración de las sales puede variar dentro de amplios límites, pero está comprendida, de preferencia, entre 0 y 20% en peso. Como baño de coagulación pueden utilizarse sustancias orgánicas como metanol, etanol, alcohol

25. isopropílico, sus mezclas con agua y otras sustancias análogas.

La duración de la coagulación puede variar dentro de amplios límites; por lo general, las membranas se mantienen en el baño de coagulación durante 60 minutos a una

410178



temperatura comprendida entre 0° y 5°C y luego se mantienen en agua a la temperatura ambiente.

5ª etapa:

5. Por lo general, las membranas coaguladas están listas para ser utilizadas y no precisan ningún tratamiento ulterior.

10. Sin embargo, en ciertas ocasiones puede ser útil el someter las membranas a un tratamiento ulterior con agua caliente durante un período de tiempo comprendido entre 1 minuto y 5 horas. La temperatura del agua puede estar comprendida entre 60°C y 100°C.

15. El procedimiento de este invento se refiere principalmente a la preparación de membranas planas; de cualquier modo debe entenderse que las membranas a base de polipiperazinamidas del tipo previamente indicado pueden prepararse asimismo en forma tubular y en forma de fibras huecas, siguiendo las técnicas conocidas por los expertos en el arte.

20. Con el procedimiento según el presente invento se preparan membranas "anisotrópicas" que se caracterizan por presentar una superficie densa y homogénea capaz de rechazar las sales en un proceso de osmosis inverso y una subestructura que permite un elevado flujo de agua.

25. La estructura "anisotrópica" de estas membranas puede evidenciarse por medio de dos ensayos de osmosis inversa. En el primer ensayo se dispone la membrana en una celda de osmosis inversa con su superficie densa y homogénea enfrentada a la solución salina que ha de tratarse. La membrana ofrecerá un flujo de agua muy elevado y una gran reyección salina.



410178

En el segundo ensayo se dispone una membrana del mismo tipo en una celda de osmosis inversa, con su superficie porosa enfrentada hacia la solución salina que ha de someterse a tratamiento. En este caso la membrana ofrecerá

- 5. todavía un elevado flujo de agua pero tendrá una reyección salina prácticamente nula.

Las membranas de conformidad con este invento permiten un elevado paso de agua y muestran una elevada reyección salina.

- 10. La permeabilidad al agua de las membranas puede definirse del modo siguiente:

$$\text{Flujo de agua} = \frac{\text{agua que pasa a su través (l)}}{\text{superficie de la membrana (m}^2\text{) tiempo(días)}} \quad \left(\frac{\text{l}}{\text{m}^2 \text{ g}}\right)$$

- 15. o puede definirse como una constante de la membrana A, del modo siguiente:

$$\text{Constante de la membrana A} = \frac{\text{flujo de agua}}{\text{presión efectiva aplicada}} \quad \left(\frac{\text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{atm}}\right) \quad \left(\frac{\text{l}}{\text{m}^2 \text{ g}}\right) \quad \left(\text{atm.}\right)$$

- 20. en donde por presión efectiva aplicada se entiende la diferencia  $\Delta P - \Delta \pi$ ,  $\Delta P$  siendo la diferencia de la presión hidráulica aplicada a las dos caras de la membrana y  $\Delta \pi$  la diferencia entre la presión osmótica de la solución alimentada y la solución que pasa a través de la membrana.

- 25. Las membranas de este invento muestran una constante de membrana no inferior, por lo general, a  $4,2 \text{ l/m}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{at.}$  (correspondiente a 80 atm. con una alimentación de 10.000 ppm de NaCl, a un flujo de unos  $300 \text{ l/m}^2 \cdot \text{g}$ ) y, de preferencia,

410178



superior a  $8,3 \text{ l/m}^2 \text{ g atm.}$  (correspondiente a 80 atm, con una alimentación de 10.000 ppm de NaCl, a un flujo de unos  $600 \text{ l/m}^2 \text{ g}$ ).

5. La presión osmótica (en atm.) para una solución de NaCl puede calcularse, aproximadamente, mediante la ecuación  $\Pi = 8,2.C_1$  en donde  $C_1$  corresponde a la concentración salina de la solución en tanto por ciento en peso.

10. La reyección salina de las membranas, de conformidad con el invento, al cloruro sódico nunca es inferior al 20%, pero por lo general es superior al 90%, aproximándose en ciertos casos al 100%. La reyección salina al sulfato magnésico nunca es inferior al 60%, por lo general superior al 98% y aún en ciertos casos próxima al 100%.

15. Como se sabe una membrana es tanto mas eficaz cuanto mayor es la constante de la membrana y su reyección salina. Las membranas de este invento permiten obtener con una sola pasada aguas desalinizadas (con un contenido en sales inferior a 500 ppm), a partir de aguas salobres o del agua del mar, con valores de flujo de agua que hacen esta aplicación extremadamente conveniente. Asi pues, por ejemplo, resulta posible desalinizar el agua del mar con un flujo de mas de  $300 \text{ l/m}^2 \text{ g}$  y resulta posible desalinizar aguas salobres con un flujo de mas de  $600 \text{ l/m}^2 \text{ g}$ .
- 20.

25. Además, para ciertos tratamientos, puede ser conveniente disponer de membranas con flujos muy elevados, pero con modesta reyección salina. Asi pues, por ejemplo, membranas con una constante A comprendida entre  $50$  y  $90 \text{ l/m}^2 \text{ g atm.}$  pueden proporcionar una reyección salina al NaCl comprendida entre 90% y 50%.



410178

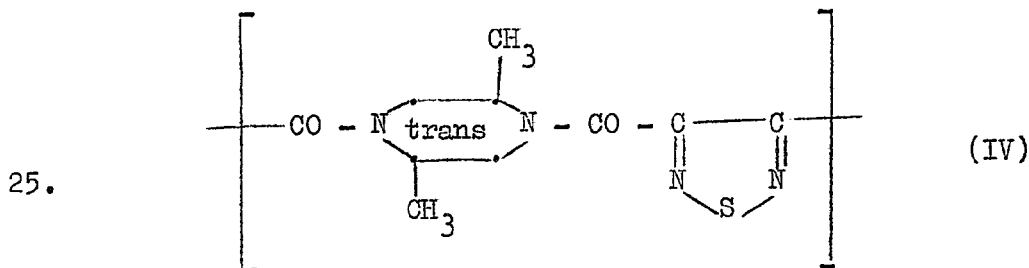
Las membranas de este invento tienen una estructura del tipo gel con contenidos de agua que varían entre el 40 y el 80%. Las membranas de este invento, si bien son particularmente apropiadas para la desalinización de aguas,

5. pueden aplicarse, en forma conveniente, a todos aquellos procesos de separación y concentración, bien conocidos para los entendidos en el arte, en donde pueda aplicarse el principio de la osmosis inversa, como por ejemplo: purificación del agua, recuperación de sustancias orgánicas disueltas,
10. tratamiento de soluciones alimenticias como son la leche, el café, el té, jugos cítricos, suero, jugos de tomates, soluciones azucaradas; separación de azootropos; separación y concentración de productos biológicos y farmacéuticos, tales como hormonas, proteínas, vitaminas, antibióticos,
15. vacunas, aminoácidos y otros procesos similares.

Los ejemplos que siguen se ofrecen con el fin de ilustrar mejor, sin que suponga limitación, las características esenciales del invento.

EJEMPLO 1

20. A - preparación de una membrana de poli(trans-2,5-dimetilpiperazintiofurazanamida) con una unidad recurrente (IV):



Se disuelven en 90 g de una solución constituida por 3,5 g de LiCl y 86,5 de N-metilpirrolidona (Carlo Erba

410178



R.P.) 10 gramos del polímero (con unidades recurrentes IV), que se caracteriza por una viscosidad inherente  $\eta_{in} = 2,78$  dl/g [determinada 30°C en una solución de 0,5 g de polímero en 99,5 g de ácido sulfúrico al 98% (Carlo Erba RS) ]. Se

5. calienta la solución durante 30 minutos en un horno a 80°C y luego se trata durante 1 hora en una mezcladora Werner Pfleiderer. Luego se filtra bajo presión de nitrógeno a través de un diafragma poroso y, finalmente, se deja eliminar el aire durante unas 8 horas. Luego se extiende la solución
10. libre de aire sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de grosor, a la temperatura ambiente, con el fin de formar una película de 0,03 cm de grosor. A continuación se calienta la placa de vidrio sobre un calefactor eléctrico PLATOTERM (Bicasa-Milano) a 120°C durante 10 minutos. El disolvente evaporado
15. se separa de la superficie de la película mediante una ligera corriente de nitrógeno.

Luego se enfría la placa de vidrio a la temperatura ambiente durante 90 segundos y a continuación se sumerge en un recipiente que contenga agua y hielo.

20. Al cabo de 10 minutos de inmersión en agua y hielo puede separarse fácilmente la membrana de la placa de vidrio y se mantiene en agua y hielo durante 30 minutos más y luego se mantiene en agua a la temperatura ambiente.

25. Esta membrana exhibe una cara positiva y otra negativa. Por cara positiva se entiende la cara opuesta a la placa de vidrio durante la preparación de la membrana. Por cara negativa se entiende la cara en contacto con la placa de vidrio durante la preparación de la membrana.

B - Empleo de la membrana en un proceso de osmosis inverso:

410178



La membrana, preparada como se ha descrito antes, se dispone en una celda de osmosis inversa de tipo normal por la que circula una solución acuosa que contiene 10.000 ppm de cloruro sódico.

5. La membrana se dispone en la celda tomando la precaución de que la cara de la membrana enfrentada a la solución que ha de desalinizarse sea la opuesta a la placa de vidrio durante la operación de extendido (cara positiva). Luego se somete la solución salina a una presión de 80 atm.
10. El agua que pasa a través de la membrana contiene 340 ppm de NaCl; el flujo de agua es de  $1/m^2$  g, y la constante de la membrana A es de  $16,6 \text{ l}/m^2 \text{ g atm}$ .

#### EJEMPLO 2

- A - Preparación de una membrana a base de poli(trans-2,5-dimetilpiperazin-tiofurazanamida)
- 15.

Se suspenden, a la temperatura ambiente, 10 g del polímero con unidades recurrentes (IV) dotado de una viscosidad inherente  $\eta_{in} = 4$ , en 90 g de una solución constituida por 85,5 g de N-metilpirrolidona y 4,5 g de LiCl. La suspensión se lleva a  $160^\circ\text{C}$  bajo agitación y se produce la rápida disolución del polímero.

20.

La solución, transparente y límpida, se filtra a  $95^\circ\text{C}$  a través de un filtro con una porosidad de 5 micras.

- Se elimina el aire de la solución filtrada y se extiende sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de grosor, a temperatura ambiente, para obtener una película de 0,045 cm de grosor.
- 25.

Luego se calienta la placa de vidrio en un calefactor eléctrico (tipo PLATOTERM - Bicasa, Milan) a  $120^\circ\text{C}$

410178



durante 10 minutos. A continuación se enfría la placa de vidrio a la temperatura ambiente durante 90 segundos y se sumerge en un recipiente que contiene agua y hielo.

5. Al cabo de 10 minutos la membrana puede separarse fácilmente de la placa de vidrio y se mantiene en agua y hielo durante 50 minutos mas y luego se mantiene en agua a la temperatura ambiente.

B - Empleo de la membrana en un proceso de osmosis inversa cara positiva.

10. La membrana preparada se dispone en una celda normal de osmosis en la que circula una solución acuosa que contiene 10.000 ppm de NaCl.

15. La membrana se dispone en la celda tomando la precaución de que la cara de la membrana enfrentada a la solución que ha de desalinizarse sea la opuesta a la cara de la placa de vidrio durante la operación de extendido (cara positiva).

La solución salina se somete a una presión de 80 atm. El agua que pasa a través de la membrana contiene 335 ppm de NaCl; el flujo de agua es de  $1235 \text{ l/m}^2 \text{ g.}$  y la constante de la membrana es de  $17,0 \text{ l/m}^2 \text{ g. atm.}$

20. C - Empleo de la membrana en un proceso de osmosis inversa (cara negativa)

25. La membrana se dispone en la celda con la cara negativa enfrentada a la solución que ha de desalinizarse. Con las mismas condiciones del ejemplo 2B, se obtienen los resultados siguientes:

flujo de agua =  $1.450 \text{ l/m}^2 \text{ g}$   
contenido de sal (NaCl) = 9000 ppm.

30. Estos resultados, y más particularmente el mismo flujo de agua pero con una reyección salina completamente distinta con respecto al ejemplo 2B evidencian, particularmente, la estructura anisotrópica de las membranas "skinned" de conformidad con el invento.

410178



EJEMPLO 3

Se prepara una solución, según el procedimiento del ejemplo 2A, que contiene 13,5 g de poli(trans-2,5-dimetil-piperazintiofurazanamida) (IV) con una viscosidad inherente  $\eta_{in} = 2,8, 82,15$

5. g de N-metilpirrolidona y 4,35 g de LiCl.

La solución, filtrada y libre de aire según el ejemplo 2A, se extiende, a la temperatura ambiente, sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de grosor para formar una película de 0,045 cm de grosor.

10. Luego se calienta la placa de vidrio durante 15 minutos a 100°C, se enfría a la temperatura ambiente durante 90 segundos y se sumerge en un baño de agua y hielo.

Al cabo de 10 minutos la membrana puede separarse fácilmente de la placa de vidrio y se mantiene en agua y hielo durante

15. 50 minutos mas y luego se conserva en agua a la temperatura ambiente.

La membrana así obtenida se ensaya en una celda standard de osmosis inversa según el procedimiento del ejemplo 1B.

El agua que pasa a través de la membrana contiene 120 ppm de NaCl; el flujo de agua es de 580 l/m<sup>2</sup> g y la constante de la membrana es de 8,0 l/m<sup>2</sup> g. atm.

20.

EJEMPLO 4

Se dispone una membrana según el ejemplo 3 en una celda standard de osmosis inversa siguiente el procedimiento del ejemplo 1B. La celda se alimenta con una solución acuosa que contiene 35.000 ppm de NaCl (agua de mar sintética) bajo una presión de 110 atmósferas. El agua que pasa a través de la membrana contiene 455 ppm de NaCl y el flujo del agua es de 545 l/m<sup>2</sup> g.

25.

EJEMPLO 5

Se suspenden en una solución constituida por 85,5 g de N-metilpirrolidona y 4,5 g de LiCl 10 g de poli(trans-2,5-dimetil-piperazintiofurazanamida) (IV) con una viscosidad inherente  $\eta_{in}$

30.



410178

= 2,7.

Se calienta la suspensión a 80°C bajo agitación y se produce una rápida disolución del polímero.

5. Se filtra la solución a la temperatura ambiente a través de un filtro con una porosidad de 20 micras.

La solución filtrada se libera de aire y se extiende, a la temperatura ambiente, sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de grosor para formar una película de 0,03 cm de grosor.

10. La placa de vidrio se calienta en un calefactor eléctrico (PLATOTERM, Bicoso-Milan) a 120°C durante 5 minutos.

La placa de vidrio se enfría a la temperatura ambiente durante 90 segundos y se sumerge en un baño de hielo y agua.

15. Al cabo de 10 minutos puede separarse la membrana de la placa de vidrio y se mantiene en agua y hielo durante 50 minutos más y luego se conserva en agua a la temperatura ambiente. La membrana ensayada según el ejemplo 1B con una solución acuosa que contiene 5.000 ppm de NaCl bajo una presión de 50 atmósferas, proporciona los siguientes

20. resultados:  
flujo de agua 4300 l/m<sup>2</sup> g.; reyección salina del 50% aproximadamente y la constante de la membrana de 88 l/m<sup>2</sup> g. atm.

EJEMPLO 6

25. Se suspenden, a la temperatura ambiente, 10 g de poli (trans-2,5-dimetilpiperazintiofurazanamida) (IV) con una viscosidad inherente  $\eta_{in} = 3,78$  en 90 g de una solución constituida por 85,5 g de N-metilpirrolidona y 4,5 g de LiNO<sub>3</sub>.

30. Se calienta la suspensión a 160°C bajo agitación, produciéndose una rápida disolución del polímero.



La solución, transparente y límpida, se filtra a 85°C a través de un filtro con una porosidad de 5 micras.

Se elimina el aire de la solución filtrada y se extiende sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de grosor para formar una película de 0,045 cm de grosor. Luego se calienta la placa de vidrio (calefactor eléctrico Bicasa-Milán) a 120°C durante 10 minutos, se enfría a la temperatura ambiente durante 90 segundos y se sumerge en un baño de agua y hielo.

10. Al cabo de 10 minutos la membrana puede separarse fácilmente de la placa de vidrio y se mantiene en agua-hielo durante 50 minutos más, conservándose luego en agua a la temperatura ambiente.

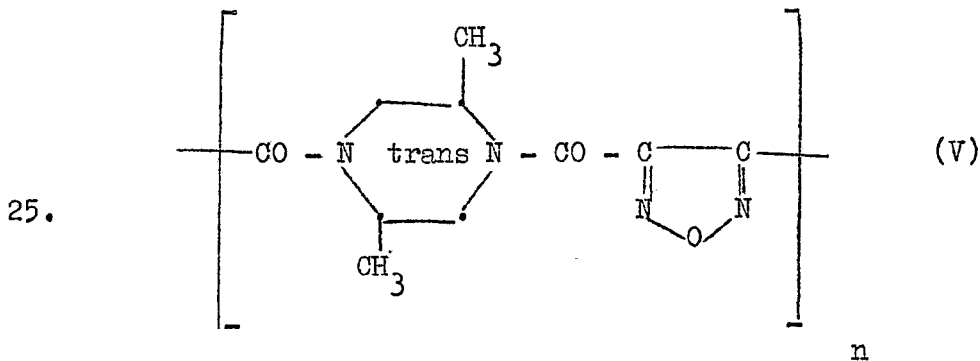
La membrana ensayada según el ejemplo 1B proporciona los resultados siguientes:

flujo de agua = 800 l/m<sup>2</sup> g.

retención salina =  $\frac{10.000-800}{10.000} \times 100 = 92\%$  (NaCl).

EJEMPLO 7

20. Se disuelven 15 g de poli(trans-2,5-dimetilpiperazinfurazanamida) con la unidad recurrente (V)



410178



que se caracteriza por una viscosidad inherente  $\eta_{in} = 2,1$  (determinada según el ejemplo 1), en 85 g de la solución constituida por 3,4 g de LiCl y 81,6 de dimetilacetamida (Carlo Erba R.P.). Se calienta la solución en un horno

5. durante 30 minutos a 80°C y luego se trata durante 1 hora en una mezcladora Werner Pflöiderer, filtrándose a continuación, bajo presión de nitrógeno, a través de un diafragma poroso y eliminándose finalmente el aire durante unas 24 horas. La solución libre de aire se extiende sobre una
10. placa de vidrio de 0,2 cm de grosor, a la temperatura ambiente, para formar una película de 0,06 cm de grosor. Luego se calienta la placa de vidrio en un calefactor eléctrico (PLATOTERM Bicasa-Milan) a 123°C, durante 12 minutos. Se separa el disolvente evaporado por medio de una ligera
15. corriente de nitrógeno.

A continuación se enfría la placa de vidrio a la temperatura ambiente durante unos 90 segundos y luego se sumerge en un baño de agua y hielo.

20. Al cabo de 10 minutos la membrana puede separarse fácilmente de la placa de vidrio y se mantiene en agua y hielo durante 50 minutos mas, conservándose luego en agua a la temperatura ambiente.

Esta membrana, en forma análoga a la descrita en el ejemplo 1A), tiene una cara positiva y otra negativa.

25. La membrana preparada como se ha descrito antes se dispone en una celda de osmosis inversa del tipo standard siguiendo el procedimiento descrito en el ejemplo 1B).

Se alimenta la celda con una solución acuosa que contiene 35.000 ppm de NaCl (agua de mar sintética).

410178



Se hace circular la solución salina bajo una presión de 110 atmósferas.

El agua que pasa a través de la membrana contiene 420 ppm de NaCl, siendo el flujo del agua de  $580 \text{ l/m}^2 \text{ g}$ . La constante de la membrana A es de  $7,1 \text{ l/m}^2 \text{ g.atm}$ .

5. EJEMPLO 8

Se suspenden 10 g de la poliamida del ejemplo 7 (V), pero con una viscosidad inherente  $\eta_{in} = 3,27$  en 90 g de una solución constituida por 85,5 g de dimetilacetamida y 4,5 g de LiCl. Se calienta la suspensión a  $80^\circ\text{C}$  bajo agitación y se produce una rápida disolución del polímero. La solución transparente límpida se filtra a través de un filtro con una porosidad de 20 micras. Se libera el aire de la solución filtrada y se extiende sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de grosor para formar una película de 0,045 cm de grosor. Luego se calienta la placa de vidrio en un calefactor eléctrico (PLATOTERM Bicara-Milan) a  $100^\circ\text{C}$  durante 15 minutos. Luego se enfría la placa de vidrio a la temperatura ambiente durante 90 segundos y se sumerge en un baño de agua y hielo.

20. A continuación, procediendo como en el ejemplo 7, se obtiene una membrana que, ensayada en una celda standard de osmosis inversa con una solución acuosa que contiene 5000 ppm de NaCl y que se hace circular a una presión de 80 atmósferas, proporciona los resultados siguientes:

- 25.
- flujo de agua  $1200 \text{ l/m}^2 \text{ g}$ .
  - recuperación salina =  $\frac{5000 - 450}{5000} \times 100 = 91\% \text{ (NaCl)}$
  - constante de la membrana =  $16,1 \text{ l/m}^2 \text{ g.atm}$ .

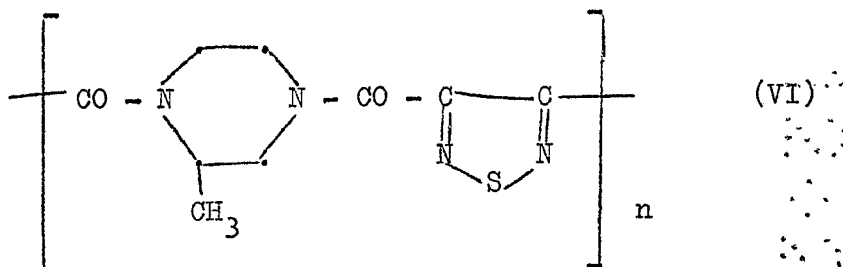
410178



EJEMPLO 9

Se disuelven 10 g de poli(2-metilpiperazintiofuranamida), con la unidad recurrente (VI)

5.



10.

que se caracteriza por una viscosidad inherente  $\eta_{in} = 2,2$  (determinada de conformidad con el ejemplo 1), en 90 g de una solución constituida por 3,5 g de LiCl y 86,5 g de dimetilacetamida (Carlo Erba R.P.). La solución, tratada

15.

de conformidad con los procedimientos del ejemplo 1, se extiende sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de grosor, a la temperatura ambiente, para formar una película que tiene un grosor de 0,06 cm. Luego se calienta la placa de vidrio en un calofactor (PLATOTERM Bicasa-Milan) duran-

20.

te 10 minutos a 120°C. El disolvente evaporado se separa por medio de una ligera corriente de nitrógeno.

A continuación se enfría la placa de vidrio a la temperatura ambiente durante un período de 90 segundos y luego se sumerge en un baño de agua y hielo.

25.

De este modo la membrana puede separarse fácilmente de la placa de vidrio y se mantiene en el baño de agua y hielo durante 50 minutos mas, conservándose luego en agua a la temperatura ambiente.

Esta membrana, de modo análogo a la descrita en

410178



el ejemplo 1A, tiene una cara positiva y otra negativa.

5. Se dispone esta membrana en una celda de osmosis inversa del tipo standard por la que se hace circular, bajo una presión de 80 atmósferas, una solución acuosa que contiene 10.000 ppm de cloruro sódico.

El agua que pasa a través de la membrana contiene 280 ppm de NaCl. El flujo de agua es de  $990 \text{ l/m}^2 \text{ g.}$ , mientras que la constante de la membrana A es de  $13,7 \text{ l/m}^2 \text{ g.atm.}$

10.

EJEMPLO 10

- Se ensayó una membrana, preparada según el ejemplo 2A, durante un largo período (hasta 80 horas), en una celda standard de osmosis inversa y se comparó con una membrana de acetato de celulosa [un producto comercial fabricado por Eastman Kodak]. Ambas membranas se soportaron en la celda sobre un soporte poroso de acero con una porosidad de 0,5 micras.

20.

La alimentación estuvo constituida por una solución conteniendo 10.000 ppm de NaCl y se hizo circular bajo una presión de 80 atmósferas.

25.

En las figuras A y B se indica el flujo del agua y la reyección salina (NaCl) en función del tiempo. Las curvas 1 y 2 corresponden a la membrana del invento y a la membrana de acetato de celulosa respectivamente.

Es evidente que la variación de estas características durante el tiempo de ensayo (80 horas) es muy similar y mas particularmente disminuye el flujo del agua a medida que avanza el tiempo de ensayo y la reyección salina (NaCl) aumenta acusadamente en el mismo comienzo y a continuación tiende a ser constante.

410178



No obstante, mientras que la reyección salina es prácticamente igual en ambos casos bajo consideración, el flujo de agua es siempre mayor (en un 30% aproximadamente) con la membrana de este invento, especialmente en

5. la parte intermedia y final del ensayo.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana

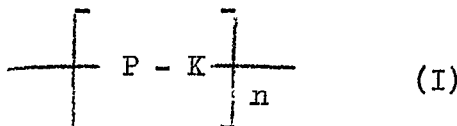
10. nº 33137 A/71 del 30.12.71.

1.- Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas anisotrópicas de osmosis inversa, con gran flujo de agua y elevada reyección salina, a base de polipiperazinamidas, caracterizado porque prevce, en el orden que se exponen, las etapas siguientes:

15.

1ª - la preparación de una solución de polipiperazinamidas con una estructura definida por la fórmula (I) siguiente:

20.



en la que

- n es un número entero, suficientemente elevado para que tenga un peso molecular apropiado para la formación de una membrana;

25.

- el grupo -P- es un radical orgánico bivalente que tiene la estructura (II) siguiente:



410178



5ª - el tratamiento térmico de la membrana.

2.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación precedente, caracterizado porque en dicha polipiperazinamida formadora de la membrana, preferentemente "R" es un alquilo inferior como metilo o etilo, mientras que x es 1 o 2.

3.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dichas polipiperazinamidas se eligen más especialmente del grupo constituido por:

10. poli(2-metilpiperazintiofurazanamida);  
poli(2-metilpiperazinfurazanamida);  
poli(trans-2,5-dimetilpiperazintiofurazanamida);  
poli(trans-2,5-dimetilpiperazinfurazanamida).

4.- Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas anisotrópicas de osmosis inversa.

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 de Diciembre 1972.

JAIME ISERN

p.a.

  
~~Jose F. NIETO~~

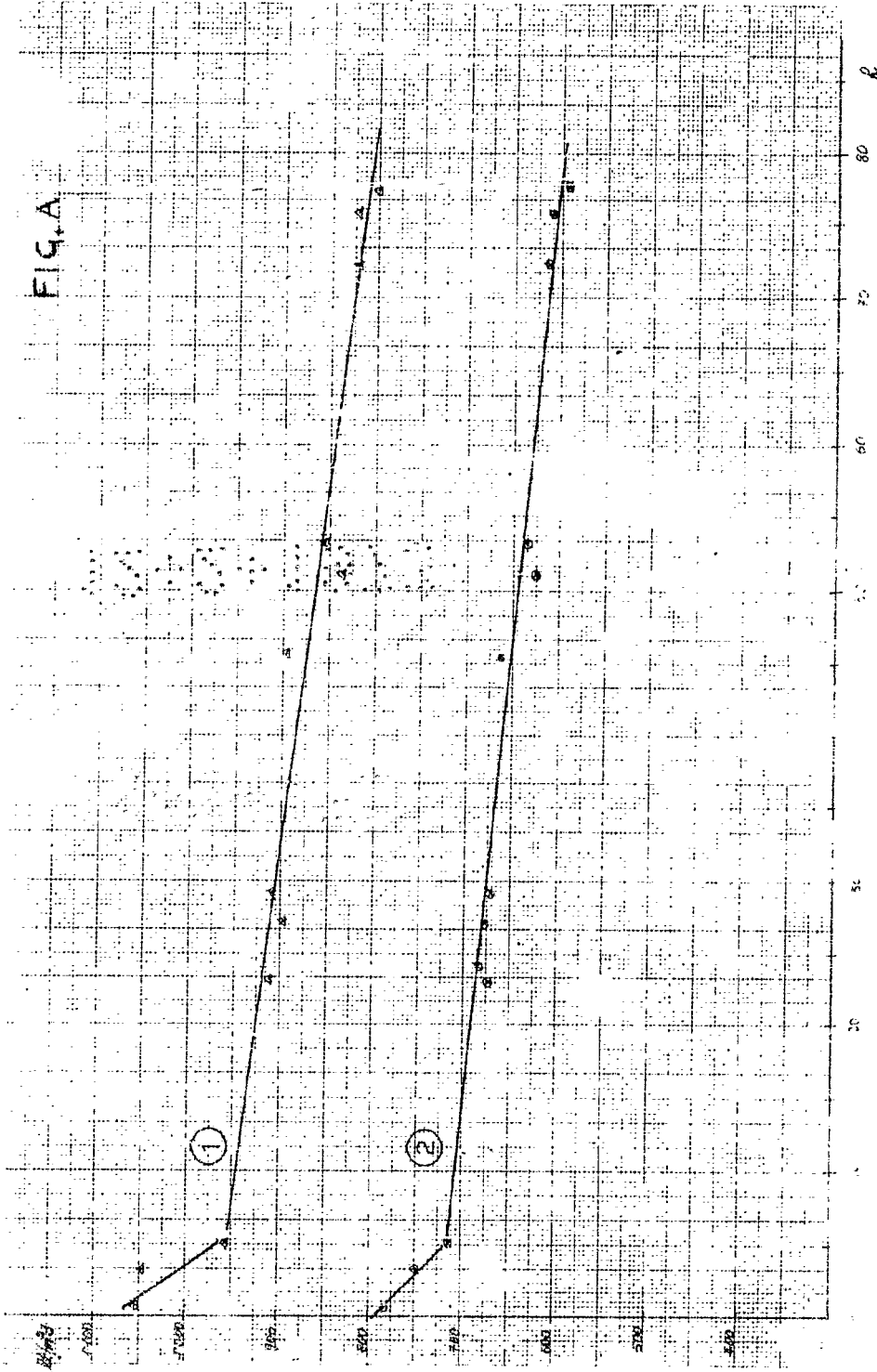


410178

410178



FIG. A



MADRID, a 29 DIC. 1972

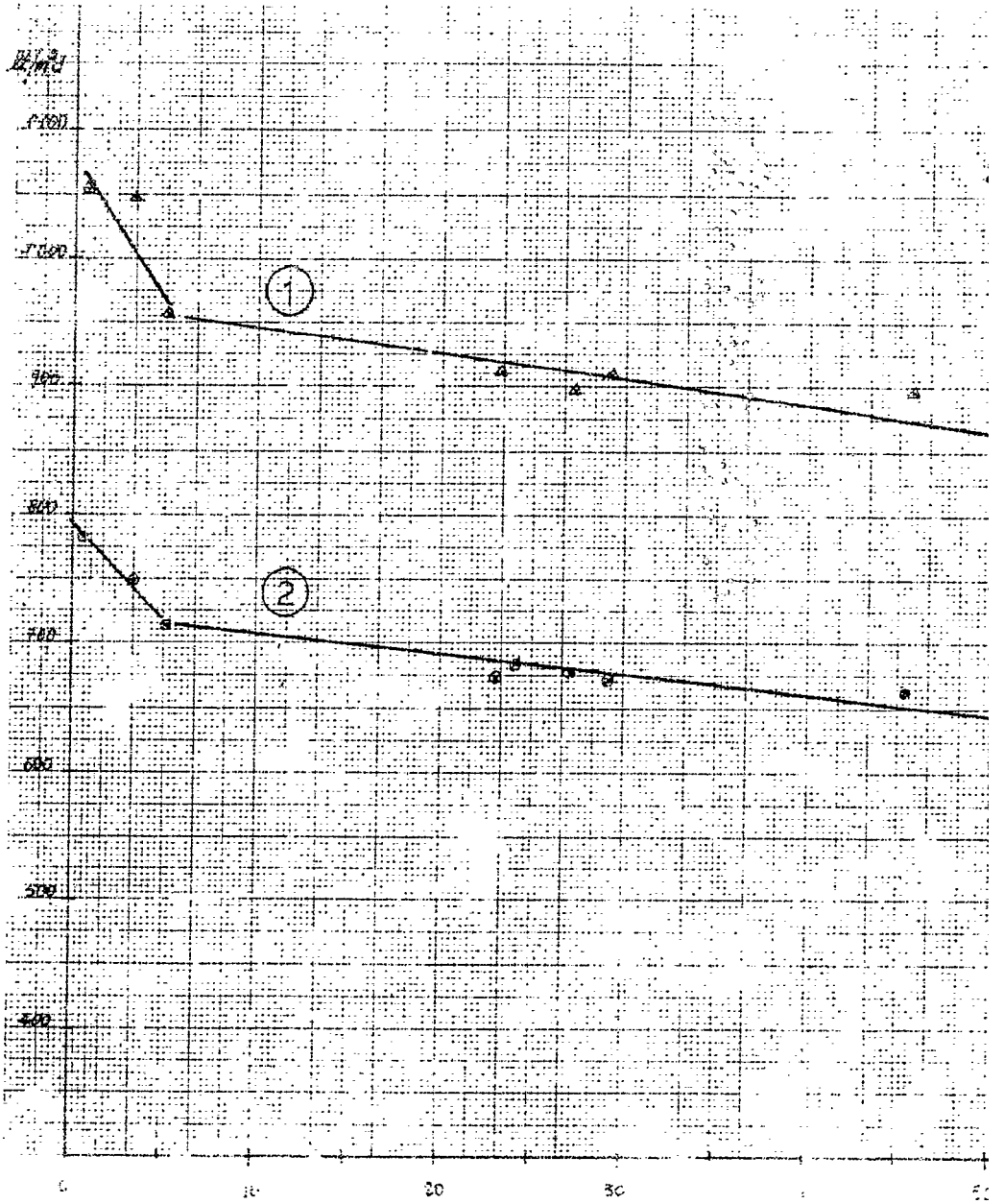
J. JAIME ISERN

P.P.

p.c.

IMPRESOR: FOSTE F. NIETO

410178



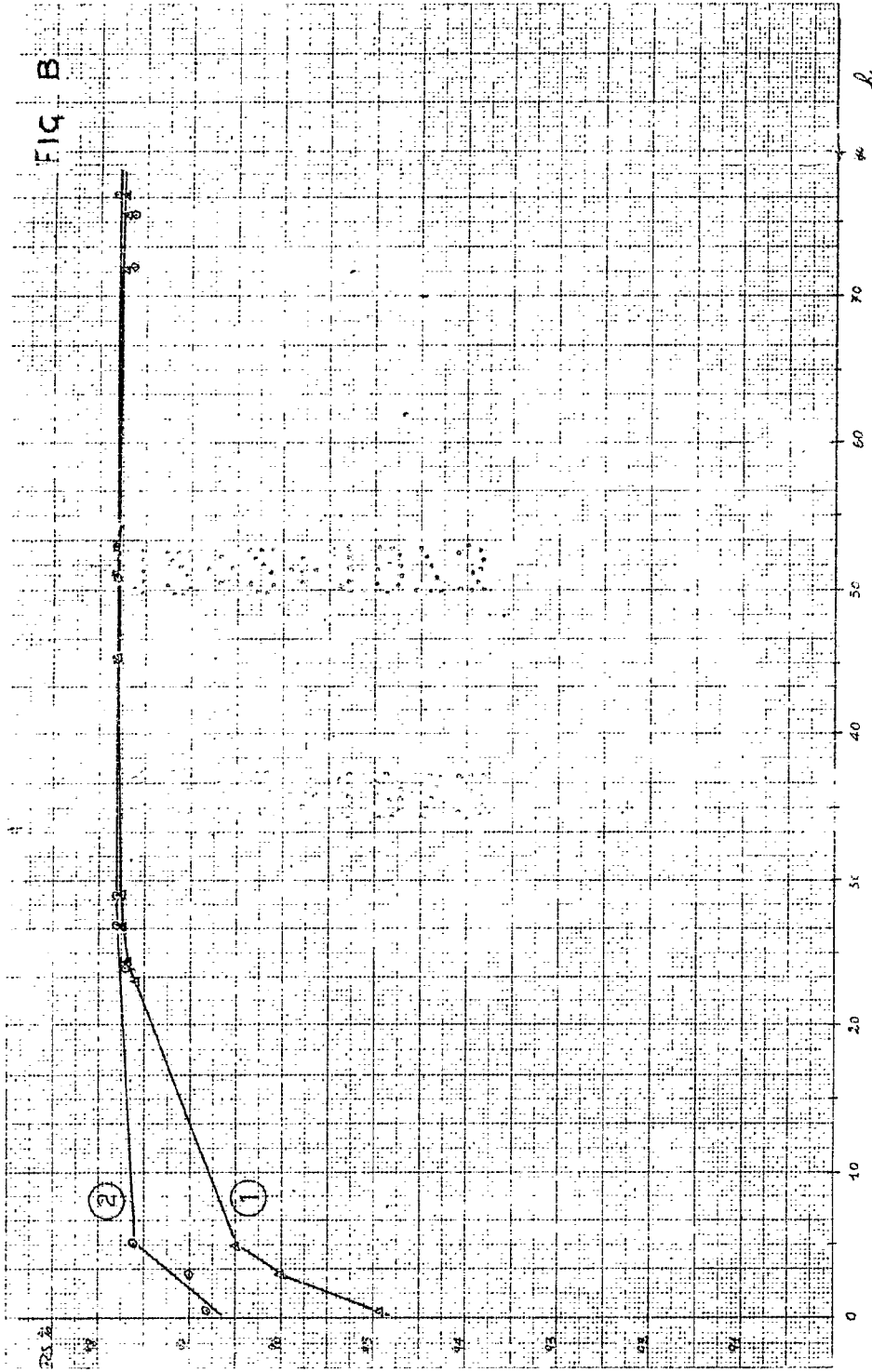


410178



410178

FIG B

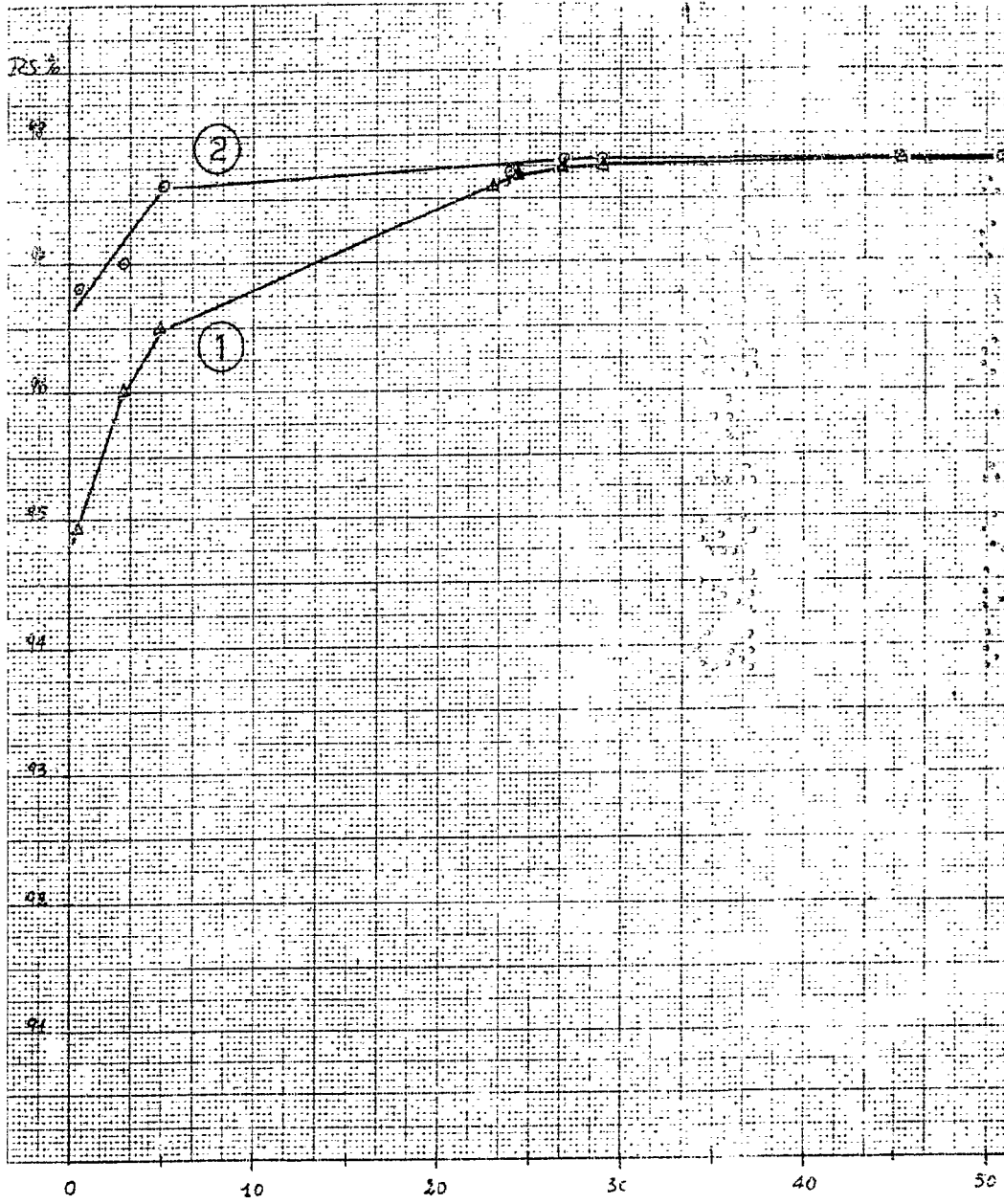


MARID, 29 DIC. 1972

J. S. E. ISERN  
P. P.

Firmado: JOSE F. NIETO

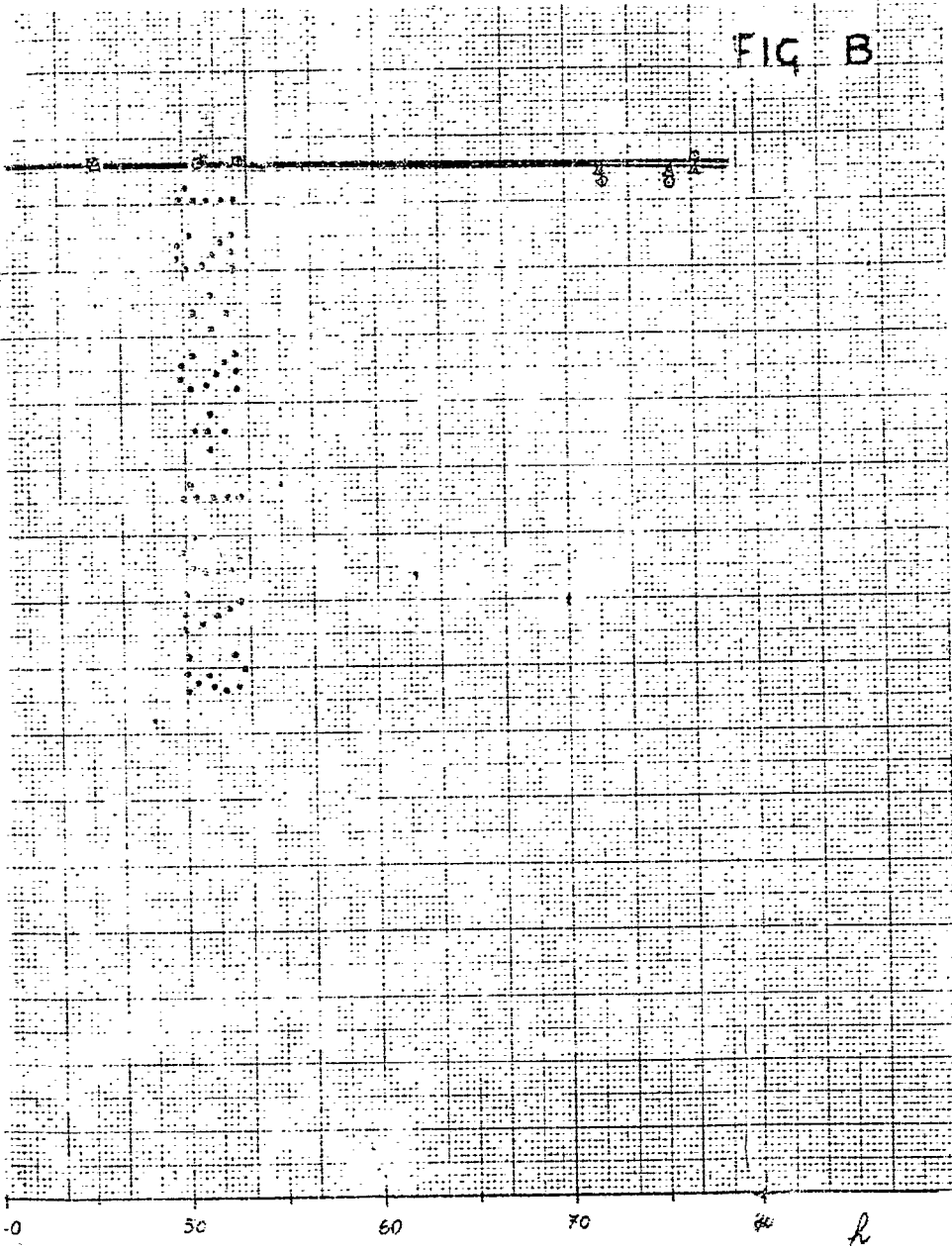
410178





410178

FIG B



MAJRID, a 29 DIC. 1972

J. F. NIETO

p. p.

Firmado: JOSE F. NIETO