

422.290



Int. Cl.²: C08J

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 DE GEL ANISOTROPICAS A BASE DE POLIPIPERAZINAMIDAS PARA OSMOSIS INVERSA", a favor de la firma italiana MONTEDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a membranas anisotrópicas de osmosis inversa, obtenidas a partir de materiales de poliamida polimérica a base de piperazina, y a un procedimiento para la preparación de dichas membranas.

5. Se conocen desde hace mucho tiempo membranas dotadas de permeabilidad selectiva y se conoce también el principio de la osmosis inversa según el cual cuando se bombea una solución de una o mas substancias, disueltas en un disolvente común, contra una membrana permoselectiva, a una presión superior a la presión osmótica de la solución, es posible lle-
- 10.



var a cabo la separación de los componentes de la solución.

Además, se conoce desde hace muchos años la aplicación industrial del principio de la osmosis inversa para la desalinización de aguas salobres y del agua del mar.

5. Para esta finalidad es necesario utilizar membranas que permitan el paso del agua y que rechazen las sales en ésta disueltas.

Para hacer posible una utilización provechosa las membranas de osmosis inversa deben permitir un gran flujo de agua y una elevada capacidad de rechazar las sales disueltas.

10. Las membranas apropiadas para este empleo pueden presentar diferentes estructuras físicas. En efecto, el material polimérico que forma la membrana puede mostrar:

15. 1) una estructura densa y homogénea, ya sea en forma de una capa ultrafina soportada o en forma de una fibra hueca, o bien

20. 2) una estructura no homogénea en forma de membranas de "gel anisotrópico" (o cuticuladas), constituida por una capa polimérica superficial, densa y homogénea, con un espesor, por lo general, de 0,1 a 0,2 micras o inferior, y por una subestructura porosa que proporciona un soporte para la capa delgada.

25. Según se sabe, la elevada permeabilidad de las membranas de gel anisotrópicas o cuticuladas frente al paso del agua se debe a la delgada capa superficial, de la que depende, asimismo, la capacidad desalante de la membrana. El término "anisotrópico" significa que la capa homogénea, que efectúa la desalinización, únicamente se encuentra presente en una de las dos caras de la membrana.



- El material polimérico utilizado con mayor profusión para preparar las membranas anisotrópicas es el acetato de celulosa; en la actualidad las membranas de acetato de celulosa son las que se utilizan generalmente en los procedimientos usuales de osmosis inversa.
5. Además del acetato de celulosa se conocen pocos materiales poliméricos que sean aptos para proporcionar membranas del gel anisotrópicas (o membranas cuticuladas) que permitan un elevado flujo de agua y una elevada reyección salina.
10. Se sabe, a través de dos patentes italianas anteriores, a nombre de la peticionaria, o sea las patentes nº 868.524 y 868.525, que las poliamidas derivadas de la piperazina pueden emplearse con utilidad para preparar membranas para la desalinización del agua, según los procedimientos de osmosis inversa.
15. Los polímeros descritos en dichas patentes pueden transformarse en membranas del tipo de gel, no anisotrópicas que, sin embargo, no exhiben características totalmente satisfactorias.
20. Así pues, el objeto del presente invento consiste en la obtención de membranas anisotrópicas para osmosis inversa, a base de polipiperazinamidas, libres de los inconvenientes antes indicados.
25. Otro objeto del presente invento consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de membranas anisotrópicas para osmosis inversa a base de polipiperazinamidas, exentas de los inconvenientes antes citados.
- Estos y todavía otros objetos se lograrán con las membranas de gel anisotrópicas (o "skinned") de osmosis inver-

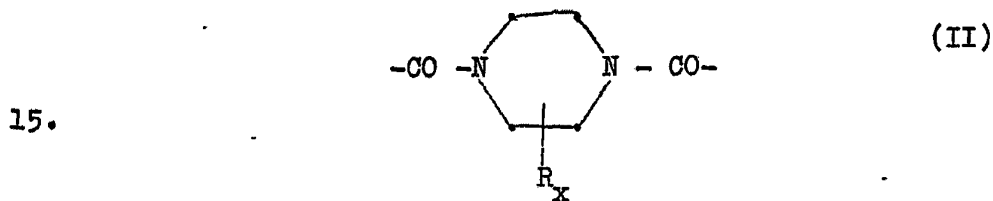


sa a base de polipiperazinamidas que, según el invento, tienen una estructura definida por la fórmula general (I):

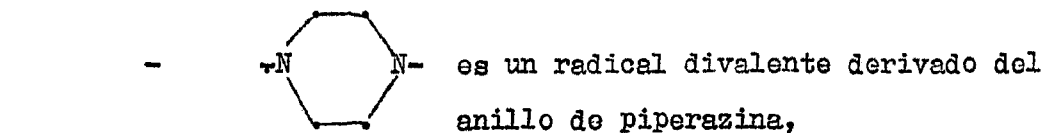


en donde

- \underline{n} es un número entero, suficientemente elevado para impartir al polímero un peso molecular apropiado para la formación de una membrana;
- 10. - los grupos - P - son radicales orgánicos divalentes que tienen la estructura (II) siguiente:



en la que:



20. x es un número entero comprendido entre 0 y 8 y R es un grupo sustituyente como alquilo, más particularmente, metilo o etilo;

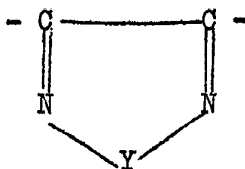
- los grupos sustituyentes -R, cuando están presentes en el anillo de piperazina en un número superior a 1, pueden disponerse en cualquier posición estérica con respecto al anillo; así pues, en la fórmula (II), el anillo piperazínico incluye los estereoisómeros puros



(cis-trans) así como sus mezclas;

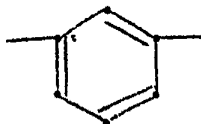
- los grupos - K - representan radicales orgánicos divalentes elegidos entre, por lo menos, dos de las estructuras siguientes:

5.



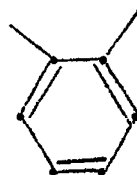
(III)

10. en la que



(IV)

15.



(V)

en donde los grupos -K- están constituidos por, a lo menos, el 5% en moles del radical (III).

20.

Estas amidas de poliperazina pueden obtenerse por policondensación de los dicloruros correspondientes de los ácidos dicarboxílicos con piporazina o piperazinas alquil-substituidas según métodos bien conocidos por los entendidos en el arte.

25.

Estas poliamidas se caracterizan por una viscosidad inherente (medida a 30°C en una solución que contiene 0,5 g de polímero en 99,5 g de ácido sulfúrico al 98%) generalmente



superior a 0,5 y comprendida, de preferencia, entre 1 y 6.

Las membranas de conformidad con este invento 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.

5.

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

10.

1ª etapa - la preparación de una solución de la polipiperazinamida en un disolvente orgánico apropiado;

2ª etapa - el esparcimiento de la solución sobre una placa plana de vidrio ;

3ª etapa - la evaporación parcial del disolvente;

15.

4ª etapa - la coagulación de la membrana sumergiéndola en agua;

5ª etapa - el tratamiento térmico de la membrana.

1ª etapa:

20.

La concentración de poliamida en la solución puede variar dentro de una amplia gama, por lo general comprendida entre 5 y 60% en peso, de preferencia entre 8 y 25%, con respecto al peso de la solución.

25.

En la preparación de la solución se utilizan disolventes del polímero polares de tipo orgánico y solubles en agua, pertenecientes a la clase \underline{m} de los disolventes que forman enlaces de hidrógeno (\underline{m} - grupos de enlace de H), con un parámetro de solubilidad $\delta > 8$ (cal/cc)^{1/2}, de conformidad con la clasificación dada por H. Burroll en: Polymer Handbook IV-341- J. Brandrup, E.N. Immergut Editor Interscience, N.Y.



Ejemplos de dichos disolventes son: dimetilformamida, dimetilacetamida, dietilformamida, dietilacetamida, dimetilsulfoxido, N-metilpirrolidona, tetrametilsulfona y similares. Los disolventes preferidos son: N-metilpirrolidona y dimetilacetamida.

5.

Como tercer componente de la solución puede estar presente una sal soluble en agua y en el disolvente orgánico. Ejemplos de dichas sales son: LiCl , LiNO_3 , LiBr , CaCl_2 , ZnCl_2 , MgCl_2 , MgClO_4 y similares.

10.

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

Por lo general, la sal puede estar contenida en la solución aún en cantidad elevada, según proporciones en peso entre polímero y sal comprendidas entre 1 y 2.

15.

La solución puede prepararse según diversos métodos, por ejemplo, utilizando una mezcladora mecánica del tipo Werner y Pfleiderer y filtrarse luego a través de un diafragma poroso o una membrana filtrante, o a través de otros sistemas filtrantes distintos.

20.

Las características de las membranas preparadas a partir de esta solución dependen en gran medida de la calidad de la solución preparada.

Se obtienen resultados particularmente favorables tratando la solución, sin importar como se prepare, a una temperatura superior a 70°C y, por lo general, a temperaturas comprendidas entre 80°C y la temperatura de ebullición o de degradación del disolvente.

25.

2ª etapa:



Se esparce la solución obtenida en la primera etapa sobre una placa plana de vidrio por medio de, por ejemplo, un extendedor de película, de modo que se forme una película.

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

10. En ciertas ocasiones, para aumentar el flujo de la solución durante la etapa de esparcimiento, puede ser de utilidad el calentar la solución a una temperatura superior a la temperatura del ambiente.

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

15. Como soporte de colada, además del vidrio, puede utilizarse cualquier otro material apropiado, como por ejemplo, una placa metálica, una película de polietilentereftalato, una película de politetrafluoroetileno, vehículos porosos, tejidos o tejidos sin tejer, papel y otros materiales similares, ya sea en forma plana, tubular u otras formas.
- 20.

3ª etapa:

25. La membrana, una vez colada sobre la placa de vidrio, se calienta para evaporar parcialmente el disolvente. La duración y la temperatura de la evaporación parcial del disolvente puede variar dentro de amplios límites, según sea el tipo de disolvente utilizado, la composición de la solución y el grosor de la membrana que ha de obtenerse.

La temperatura de la evaporación parcial del di-



solvente está comprendida entre 70°C y 200°C y, de preferencia, entre 80° y 180°C.

5. La duración de la evaporación está comprendida, por lo general, entre 1 minuto y 3 horas, y de preferencia entre 3 y 30 minutos.

4ª etapa:

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

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

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

15. Las sales que pueden utilizarse para ser disueltas en el agua son: NaCl, CaCl₂ y otras sales afines. En ciertas ocasiones pueden adicionarse al baño de coagulación disolventes orgánicos solubles en agua, tales como alcoholes, acetona y similares.

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

5ª etapa:

25. Las membranas de conformidad con este invento, tal como se obtienen a partir de la 4ª etapa, no exhiben características de osmosis inversa totalmente satisfactorias; el flujo resulta muy elevado, por lo general superior a 500 l/m²



d., pero la reyección salina es, por lo general, inferior al 80%; además, estas membranas, bajo el efecto de la presión de osmosis inversa, pierden rápidamente su capacidad de reyección salina.

5. El tratamiento térmico previsto en la 5ª etapa del procedimiento según este invento mejora notablemente y de forma duradera la capacidad de desalificación de la membrana.

10. El tratamiento térmico de la membrana puede llevarse a cabo siguiendo métodos diversos: un método preferido consiste en disponer la membrana en agua caliente durante un tiempo que oscila entre 1 minuto y 5 horas, a una temperatura comprendida entre 60° y 100°C.

15. Cuando se elige el tiempo del tratamiento y la temperatura debe tenerse en cuenta que un aumento del tiempo y de la temperatura causa, por lo general, un aumento de la reyección salina y una reducción del flujo de agua.

20. El presente invento se refiere principalmente a membranas planas del tipo de gel anisotrópicas; sin embargo, debe entenderse que las membranas según este invento pueden prepararse en forma tubular o en forma de fibras huecas, siguiendo las técnicas bien conocidas por los expertos en el arte.

25. Con el procedimiento según el presente invento se preparan membranas de tipo gel anisotrópicas (o "skinned") que se caracterizan por presentar una superficie capaz de rechazar las sales en un proceso de osmosis inverso y una subestructura porosa que permite un elevado flujo de agua.

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 osmo-



sis inversa con su superficie densa y homogénea enfrentada a la solución salina que ha de tratarse. La membrana ofrecerá un elevado flujo de agua y una gran reyección salina.

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

10. La estructura de tipo gel de estas membranas viene evidenciada por su elevado contenido de agua, siempre superior al 20% en peso y variable, por lo general, entre el 40 y el 80% en peso.

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

15.
$$\text{Flujo de agua (l/m}^2 \text{ d.)} = \frac{\text{agua que pasa a su través (l)}}{\text{superficie de la membrana x tiempo (m}^2 \text{ (días))}}$$

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

$$\text{Constante de la membrana A} = \frac{\text{Flujo de agua (l/m}^2 \text{ d.)}}{\text{presión efectiva aplicada (atm.)}} \text{ (l/m}^2 \text{ d. atm.)}$$

25. en donde por "presión efectiva aplicada" se entionde la diferencia ($\Delta P - \Delta \pi$), en donde ΔP es la diferencia de la presión hidráulica aplicada a cada una de las dos caras de la membrana y $\Delta \pi$ es la diferencia entre la presión osmótica de la solución alimentada y la solución que pasa a través de



la membrana.

Las membranas de este invento se caracterizan, por lo general, por una elevada constante de membrana.

- Por ejemplo, pueden obtenerse, según este invento,
5. membranas con una reyección salina superior al 99%, que permitan desalar el agua del mar mediante una sola pasada, con una constante de membrana superior a $3,2 \text{ l/m}^2 \text{ d. atm.}$ (correspondiente, bajo una presión aplicada de 80 atmósferas y con una alimentación de 35.000 ppm de NaCl, a un flujo de
 10. unos $200 \text{ l/m}^2 \text{ d.}$); o pueden obtenerse membranas con una reyección salina superior al 90%, apropiadas para desalar aguas salobres, con una constante, de membrana superior a $8,3 \text{ l/m}^2 \text{ d. atm.}$ (correspondiente, bajo una presión de 80 atmósferas y con una alimentación de 10.000 ppm de NaCl, a un flujo de
 15. unos $600 \text{ l/m}^2 \text{ d.}$).

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

20. Como se sabe, una membrana es tanto mas eficaz cuanto mayor es la constante de la membrana y su reyección salina.

- Las membranas objeto de este invento permiten obtener con una sola pasada aguas desalinizadas (con un contenido de sal inferior a 500 ppm), a partir de aguas salobres o del
25. agua del mar, con valores de flujo de agua que hacen esta aplicación extremadamente ventajosa.

Además, para ciertos tratamientos, puede ser mas conveniente obtener membranas con flujos muy elevados y una reyección salina inferior. Así pues, es posible obtener mem-



branas con una constante λ comprendida entre 50 y 90 l/m² d. atm. y una reyección salina comprendida entre 50% y 90%.

- Las membranas de este invento exhiben una particular resistencia a la compactación, debido a la presión aplicada, que permite su empleo durante un tiempo prolongado; esta resistencia al impacto particularmente elevada hace que estas membranas sean particularmente aptas para la desalinización del agua del mar, en donde se emplean, por lo general, presiones considerablemente elevadas.
- 5.
10. Además, las membranas de este invento son particularmente apropiadas en varios procesos de separación y concentración, en donde pueda aplicarse el principio de la osmosis inversa, como por ejemplo: purificación de aguas residuales, recuperación de sustancias inorgánicas disueltas, recuperación de sustancias orgánicas disueltas, tratamiento de soluciones alimenticias como son la leche, el café, el té, jugos cítricos, suero, jugos de tomate, soluciones azucaradas; separación de azeotropos; separación y concentración de productos biológicos y farmacéuticos, tales como hormonas, proteínas, vitaminas, antibióticos, vacunas, aminoácidos y otros procesos similares.
- 15.
- 20.

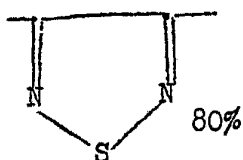
Los ejemplos que siguen se ofrecen con el fin de ilustrar mejor el presente invento sin que suponga limitación del mismo.

25. EJEMPLO 1.

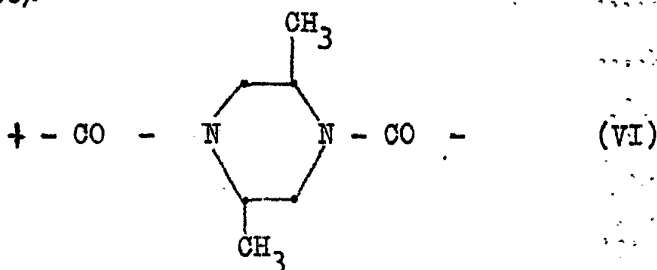
Preparación de una copoliamida (VI) a partir de dicloruro del ácido 1,2,5-tiodiazol-3,4-dicarboxílico y a partir de dicloruro del ácido isoftálico, según una proporción molar de 80/20, y a partir de trans-2,5-dimetilpiperazina-



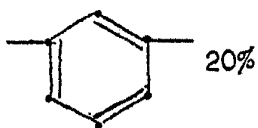
5.



10.



15.



20.

Se mezcla, bajo intensa agitación, una solución constituida por 1.100 cc de H_2O , 50,88 g de Na_2CO_3 y 22,8 g de trans-2,5-dimetilpiperazina, con una solución constituida por 150 cc de CH_2Cl_2 , 33,75 g de dicloruro de ácido 1,2,5-tiodiazol-3,4-dicarboxílico y 8,12 g de dicloruro de isoftaloilo.

25.

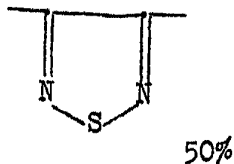
La agitación se lleva a cabo durante unos 15 minutos y luego se evapora el CH_2Cl_2 bajo vacío. Se separa un producto blanco, que, después de filtrado y lavado repetido, primero con agua y luego con acetona, se seca bajo vacío a $80^{\circ}C$. El rendimiento es del 88,6% y la viscosidad inherente es de 3,1 (determinada a $30^{\circ}C$ en una solución de 0,5 g de polímero en 99,5 g de ácido sulfúrico al 98%).

EJEMPLO 2.

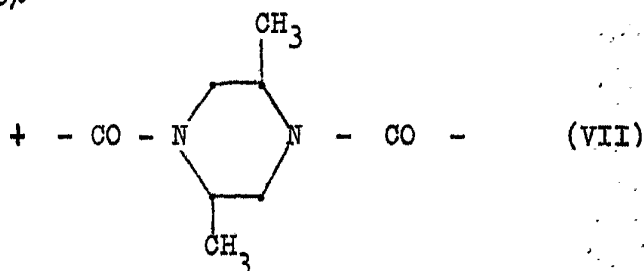


Preparación de una copolimida (VII) a partir de dicloruro de ácido 1,2,5-tiodiazol-3,4-dicarboxílico y a partir de dicloruro de ácido isoftáltico, en una proporción molar de 50/50, con trans-2,5-dimetilpiperazina-

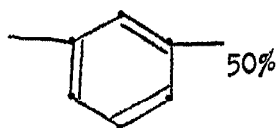
5.



10.



15.



20.

Se adiciona, bajo intensa agitación, una solución constituida por 150 cc de CH_2Cl_2 , 21,1 g de dicloruro de ácido 1,2,5-tiodiazol-3,4-dicarboxílico y 20,3 g de dicloruro isoftáltico a una solución conteniendo 1.100 cc de agua, 50,88 g de Na_2CO_3 y 22,8 g de trans-2,5-dimetilpiperazina.

25.

La aditación se efectúa durante unos 15 minutos, a continuación se separa el cloruro de metileno mediante evaporación bajo vacío.

Se separa un producto blanco que, después de filtrado y lavado repetido, primero con agua y por último con acetona, se seca bajo vacío a 80°C .

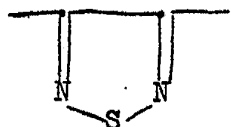


El polímero obtenido tiene un rendimiento del 97% y una viscosidad inherente de 4,26 (medida a 30°C en una solución de 0,5 g de polímero en 99,5 g de H₂SO₄ al 98%).

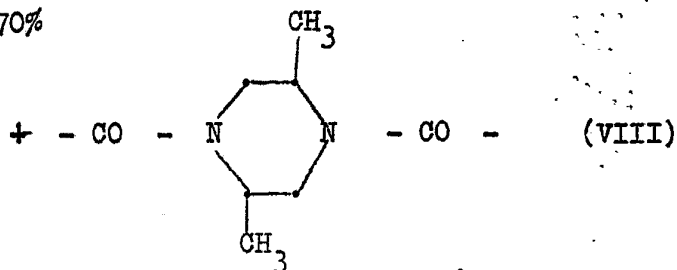
EJEMPLO 3.

5. Preparación de una copoliamida (VIII) a partir de dicloruro del ácido 1,2,5-tiodiazol-3,4-dicarboxílico y a partir de dicloruro de ácido ortoftálico en una proporción molar de 70/30, con trans-2,5-dimetil-piperazina-

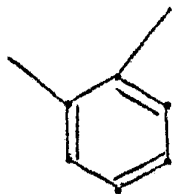
10.



70%



15.



30%

20.

Se prepara una mezcla constituida por 680 cc de H₂O, 100 cc de CH₂Cl₂, 26 g de trans-2,5-dimetil-piperazina, 16 g de NaOH y 80 cc de una solución al 5% de Duponol ME (Du Pont).

25.

Se adiciona esta mezcla, con intensa agitación, a una solución constituida por 100 cc de CH₂Cl₂, 29,5 g de dicloruro del ácido 1,2,5-tiodiazol-3,4-dicarboxílico y 12,18 g de dicloruro de ácido ortoftálico.

La agitación se efectúa durante unos 15 minutos, y a



continuación se evapora por calor el cloruro de metileno bajo vacío. Se filtra el producto blanco así obtenido, se lava con 1 litro de Cellosolve (Carlo Erba) y luego se lava repetidamente de nuevo con agua caliente y por último con acetona.

5. Después del secado bajo vacío a 100°C, se recuperan 36 g de polímero, que tiene una viscosidad inherente de 0,64 (medida a 30°C en una solución de 0,5 g de polímero en 99,5 g de H₂SO₄ al 98%).

EJEMPLO 4.

10. A - Preparación de una membrana de la copoliámidá (VI)
obtenida según el ejemplo 1.

15. Se suspenden, a la temperatura del ambiente, 13,5 g de copoliámidá (VI) en 86,5 g de una solución que contiene 82,15 g de N-metil-pirrolidona y 4,35 g de LiCl. Se calienta la suspensión a 140°C bajo agitación y se disuelve rápidamente la copoliámidá. La solución límpida y transparente se filtra a una temperatura de 95°C a través de un filtro con una porosidad de 5 micras y luego se desairea, se calienta a 50°C y se extiende sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de grueso para formar una película con un espesor de 0,045 cm.

20. A continuación se calienta la placa de vidrio en un calefactor eléctrico (Platoterm, Bicasa, Milan) a 120°C durante 10 minutos.

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

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 50 minutos mas y luego se mantiene en agua a la temperatura del ambiente.

5. Esta membrana tiene una cara positiva y la otra negativa. Por cara positiva se entiende la cara de la membrana opuesta a la placa de vidrio durante el procedimiento de preparación de la membrana. Por cara negativa se entiende la cara de la membrana en contacto con la placa de vidrio durante dicho procedimiento de preparación.
10. B - Empleo de la membrana, no sujeta a tratamiento térmico, en un procedimiento de osmosis inverso (cara positiva).
15. 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.
20. 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 atmósferas. El flujo de agua asciende a 1340 l/m² d.; la recuperación salina es del 64%, aproximadamente, correspondiente a un contenido de NaCl de 36.000 ppm en el
25. agua que pasa a través de la membrana.

EJEMPLO 5.

Se somete una membrana preparada según el ejemplo 4, a un tratamiento térmico por inmersión en agua a 80°C durante 30 minutos.



Al cabo de este tratamiento el contenido de agua de la membrana asciende al 58% en peso. Se dispone la membrana en una celda de osmosis inversa según las modalidades del ejemplo 4 B, obteniéndose los resultados siguientes: flujo de agua = 670 l/m² d.; rechazo salina = 97,2% (280 ppm de NaCl en el agua que pasa a través de la membrana); constante de la membrana = 9,3 l/m² d. atm.

EJEMPLO 6.

Se dispone una membrana, preparada siguiendo las modalidades del ejemplo 4, y tratada térmicamente según el ejemplo 5, en una celda de tipo standard para osmosis inversa, en donde circula una solución acuosa que contiene 10.000 ppm. de cloruro sódico. La membrana se situa en la celda tomando la precaución de que la superficie que contacta la placa de vidrio durante el extendido (cara negativa) esté en contacto con la solución que debe desalinizarse. Luego se somete la solución salina a una presión de 80 atmósferas.

El agua que pasa a través de la membrana contiene 9.400 ppm de NaCl, la rechazo salina resulta prácticamente inapreciable y el flujo de agua asciende a 1.050 l/m² d.

La finalidad de este ejemplo es la de ilustrar las características anisotrópicas de la estructura de estas membranas.

EJEMPLO 7.

Se somete una membrana, preparada según el ejemplo 4A, a un tratamiento térmico por inmersión en agua a 90°C durante 30 minutos. Después de este tratamiento el contenido de agua asciende al 55% en peso.

Esta membrana, dispuesta en una celda de osmosis in-



versa siguiendo el procedimiento del ejemplo 4B, proporciona un flujo de $350 \text{ l/m}^2 \text{ d.}$, una reyección salina del 99,4% (60 ppm de NaCl en el agua que pasa a través de la membrana) y una constante de membrana de unos $4,3 \text{ l/m}^2 \text{ d. atm.}$

5. EJEMPLO 8.

Procediendo de igual forma que en el ejemplo 4, se prepara una solución que contiene 10 g de copoliámidas (VII) (preparada según el ejemplo 2), 85,5 g de N-metilpirrolidona y 4,5 g de cloruro de litio.

10. Se filtra la solución transparente y límpida a 95°C a través de un filtro que tiene una porosidad de 5 micras.

15. Se calienta a 50°C la solución desaireada y se extiende sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de espesor para formar una película con un espesor de 0,045 cm. Se calienta la placa de vidrio en un calefactor eléctrico (Platoterm, Bicasa, Milan) a 120°C durante 15 minutos. Luego se enfría la placa de vidrio a la temperatura del ambiente durante 90 segundos y se sumerge en un baño de agua-hielo.

20. La membrana, después de estar sumergida durante unos 10 minutos, puede separarse de la placa de vidrio. Se la mantiene en agua y hielo durante 50 minutos más. Luego se la somete a tratamiento térmico en agua a 80°C durante 30 minutos y se conserva en agua a la temperatura del ambiente. El tratamiento térmico hace que el contenido de agua de la membrana disminuya del 59,3 al 44,8% en peso.

25. La membrana así obtenida se dispone en una celda de ósmosis inversa de tipo estándar, siguiendo el procedimiento del ejemplo 4B. La celda se alimenta con una solución acuosa que contiene 35.000 ppm de NaCl (agua del mar sintética); la



solución salina se hace circular a una presión de 105 atm. El agua que pasa a través de la membrana contiene 280 ppm de NaCl (reyección salina = 99,2%) y el flujo de agua asciende a 300 l/m² d. atm. La constante de la membrana es de 3,92 l/m² d. atm.

5.

EJEMPLO 9.

Se suspenden 10 g de copoliamida (VIII), preparada según el ejemplo 3, en 90 g de una solución constituida por 85,5 g de N-metil-pirrolidona y 4,5 g de cloruro de litio. Se calienta la suspensión a 160°C bajo agitación y se produce una rápida disolución del copolímero. Se filtra la solución transparente y límpida que se obtiene, a una temperatura de 95°C, a través de un filtro con una porosidad de 5 micras. Se calienta la solución desaireada a 60°C y se extiende sobre una placa de vidrio de 0,2 cm. de espesor para formar una película con un espesor de 0,045 cm. Se calienta la placa de vidrio sobre un calefactor eléctrico (Platoterm, Bisaca, Milan) a 120°C durante 10 minutos.

10.

15.

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

20.

Al cabo de unos 10 minutos de inmersión la membrana puede separarse de la placa de vidrio. Se mantiene la membrana en agua y hielo durante 50 minutos más y luego se somete a un tratamiento térmico en agua a 80°C durante 30 minutos y se conserva en agua a la temperatura del ambiente. Este tratamiento térmico hace que el contenido del agua disminuya del 73 al 65% en peso. Se dispone la membrana así preparada en una celda de osmosis inversa del tipo standard, siguiendo las modalidades del ejemplo 4. Se alimenta la celda con

25.



- una solución acuosa que contiene 5.000 ppm de NaCl; se hace circular la solución salina a una presión de 50 atm. El agua que pasa a través de la membrana contiene 300 ppm de NaCl (reyección salina = 94%) y el flujo de agua asciende a 660 l/m² d. La constante de la membrana es de 14,3 l/m² d. atm.

EJEMPLO 10.

- Procediendo en la forma expuesta en el ejemplo 4, se obtiene una solución, que contiene 12 g de copoliamida (VI), preparada según las modalidades del ejemplo 1 y caracterizada por una viscosidad inherente (η_{in}) = 4,42, determinada a 30°C en una solución constituida por 0,5 g de polímero en 99,5 g de H₂SO₄ al 98%, 86,6 g de N-metil-pirrolidona y 4,4 g de cloruro de litio.

- Se calienta la solución desaireada a 50°C y se extiende sobre una placa de vidrio de 0,2 cm de espesor para formar una película con un espesor de 0,045 cm. Se calienta esta placa de vidrio en un calefactor Platoterm (fabricado por Bicasa) a 120°C durante 10 minutos, se enfría a la temperatura del ambiente durante 90 segundos y se sumerge en un baño de agua-hielo.

- Se mantiene la membrana en agua y hielo durante 50 minutos, se somete a continuación a un tratamiento térmico en agua a 80°C durante 30 minutos y luego se conserva en agua a la temperatura del ambiente. Este tratamiento térmico hace que el contenido de agua de la membrana disminuya del 64% en 56% en peso.

Se dispone la membrana así obtenida en una celda de osmosis inversa de tipo standard. Se alimenta la celda con una solución acuosa que contiene 10.000 ppm de NaCl y se hace



circular a una presión de 60 atmósferas.

Con fines comparativos se alimenta con la misma solución acuosa, bajo las mismas condiciones operativas, una celda idéntica, en la que se dispone una membrana de acetato de ce-

5. lulosa RO-97 producida por Eastman Kodak.

La prueba comparativa se realiza durante 410 horas y en la gráfica adjunta se expone el curso del flujo de reyección salina.

15. En esta gráfica la primera escala de la línea ordenada corresponde al flujo de agua en l/m^2 d.; la segunda escala de la línea ordenada corresponde al porcentaje de reyección salina y las escalas de las abscisas corresponden a las horas de tratamiento.

15. Al término de esta prueba, la membrana preparada según este ejemplo e indicada en la gráfica con 1 muestra un flujo de $350 l/m^2$ día y una reyección salina igual al 97,2%. La membrana de acetato de celulosa muestra, después del mismo período de tiempo, un flujo de $290 l/m^2$ día y una reyección salina del 95,7%.

20. Esta prueba demuestra que, con las mismas condiciones, las membranas según el presente invento son claramente superiores que las membranas de acetato de celulosa.

= . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 19247 A/73 del 16 de Enero de 1973.



1.- Procedimiento para la preparación de membranas de gel anisotrópicas a base de polipiperazinamidas, para ósmosis inversa de tipo cuticulado, caracterizado porque comprende en el orden que se expone las etapas siguientes:

- 5. 1ª etapa: la preparación de una solución de polipiperazinamida, en un disolvente orgánico apropiado,
- 2ª etapa: el esparcimiento de la solución sobre una placa plana,
- 3ª etapa: la evaporación parcial del disolvente,
- 10. 4ª etapa: la coagulación de la membrana por inmersión en agua y, por último,
- 5ª etapa: el tratamiento térmico de la membrana.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la polipiperazinamida presenta la estructura definida por la fórmula general (I)

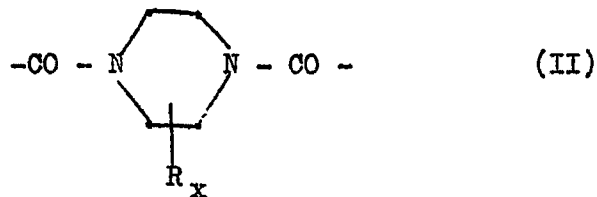
15.



en donde:

- n es un número entero, suficientemente elevado para impartir al polímero un peso molecular apropiado para la formación de una membrana;
- los grupos -P- son radicales orgánicos divalentes que tienen la estructura (II) siguiente:

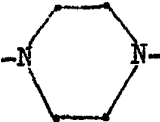
25.



en la que:

ky



-  es un radical divalente derivado del anillo de piperazina,

x es un número entero comprendido entre 0 y 8 y

5. R es un grupo sustituyente como alquilo, más particularmente, metilo o etilo;

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

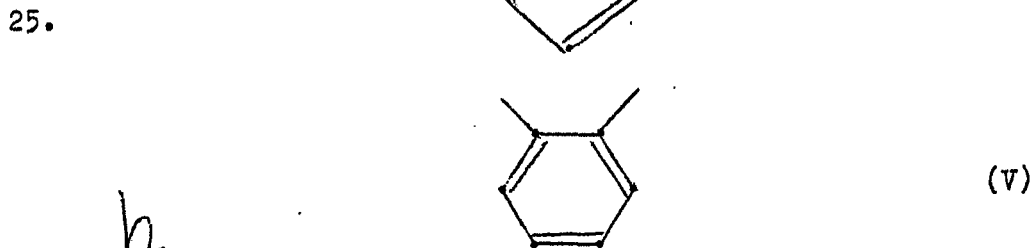
10.

- los grupos - K - representan radicales orgánicos divalentes elegidos entre, por lo menos, dos de las estructuras siguientes:

15.



20. en la que
Y = O ó S;



Dez



en donde los grupos -K- están constituidos por, a lo menos, el 5% en moles de los radicales (III).

3.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la disolución del polímero en un disolvente orgánico se efectúa en presencia de una sal soluble en agua y en dicho disolvente orgánico.

4.- Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque dicho disolvente orgánico se elige del grupo constituido por dimetilformamida, dimetilacetamida, dietilacetamida, dietilformamida, dimetilsulfóxido, N-metil-pirrolidona y tetrametilsulfona.

5.- Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque dicha sal soluble en agua y en dicho disolvente orgánico es una sal inorgánica elegida del grupo constituido por LiCl, LiNO₃, LiBr, CaCl₂, ZnCl₂, MgCl₂ y MgClO₄.

6.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se calienta dicha solución a temperaturas superiores a 70°C y comprendidas, de preferencia, entre 80°C y el punto de ebullición del disolvente utilizado.

7.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque dicho espesamiento de la solución se lleva a cabo sobre una placa de vidrio plana.

8.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha evaporación parcial del disolvente se produce a una temperatura comprendida entre 70°C y 200°C durante un período de tiempo

Res



que varía entre 1 minuto y 3 horas.

5. 9.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha coagulación se efectúa disponiendo la membrana en agua, a una temperatura comprendida entre 0° y 30°C.

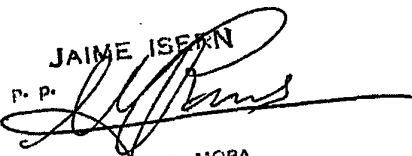
10. 10.- Procedimiento, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque dicho tratamiento térmico se efectúa disponiendo la membrana en agua caliente a una temperatura comprendida entre 60 y 100°C durante un período de tiempo que oscila entre 1 minuto y 50 horas.

11.- Procedimiento para la preparación de membranas de gel anisotrópicas a base de polipiperazinamidas para ósmosis 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 de sus caras.

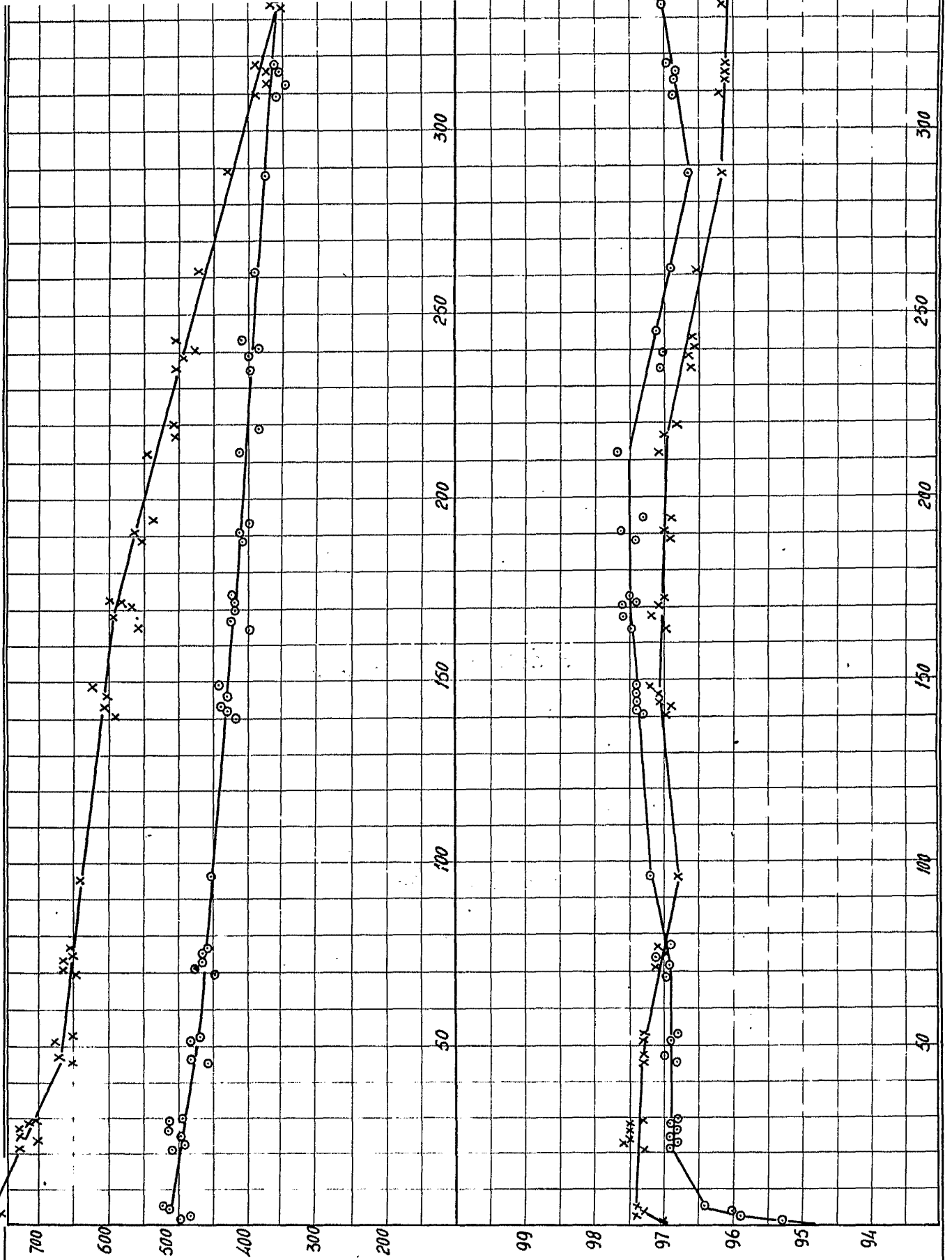
Madrid, a 15 de Enero de 1974

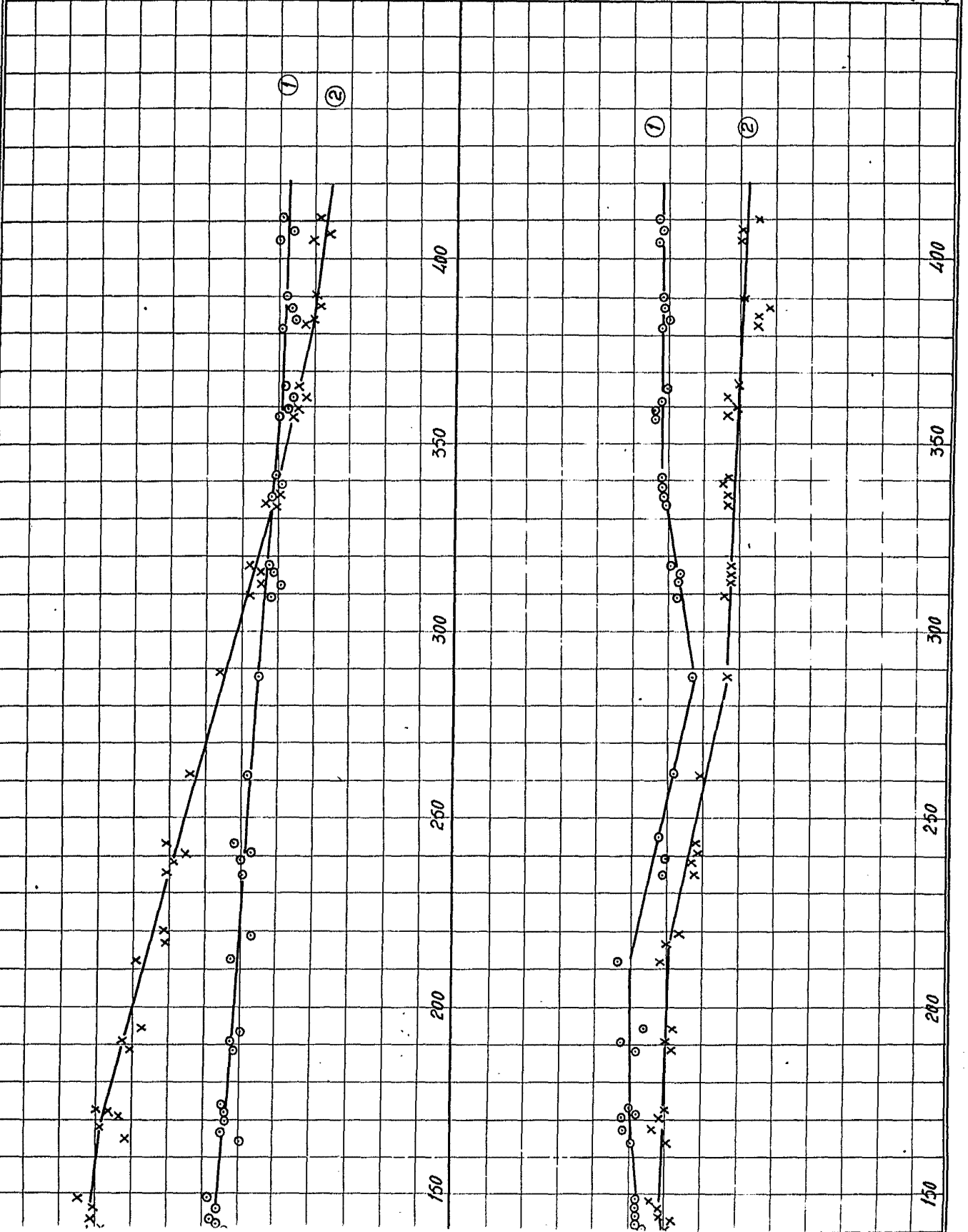
p.a.

JAIME ISEERN
P. P.

Firmado: JOSE L. MCRA

mpc.

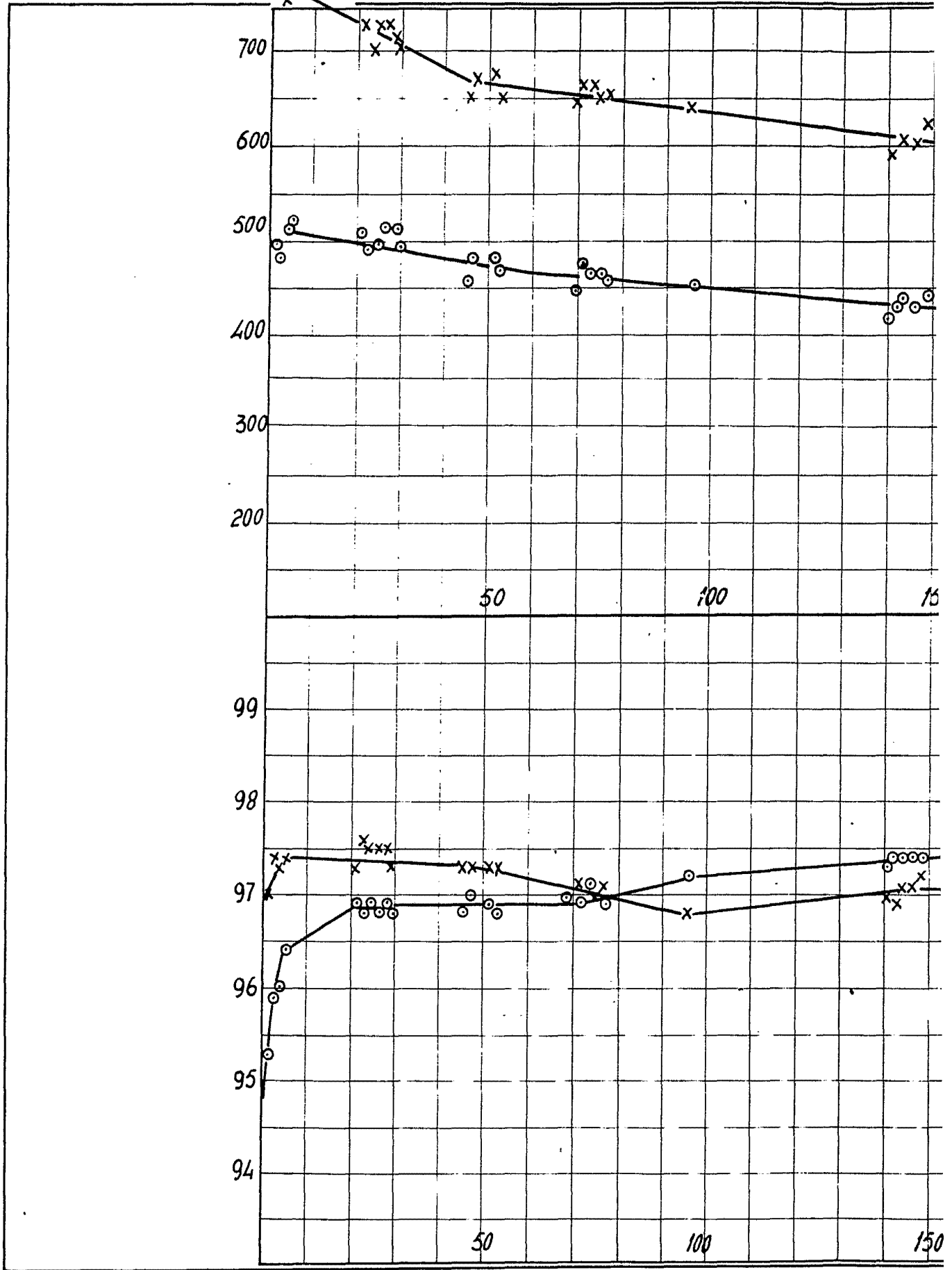
% Montebison S.p.A.

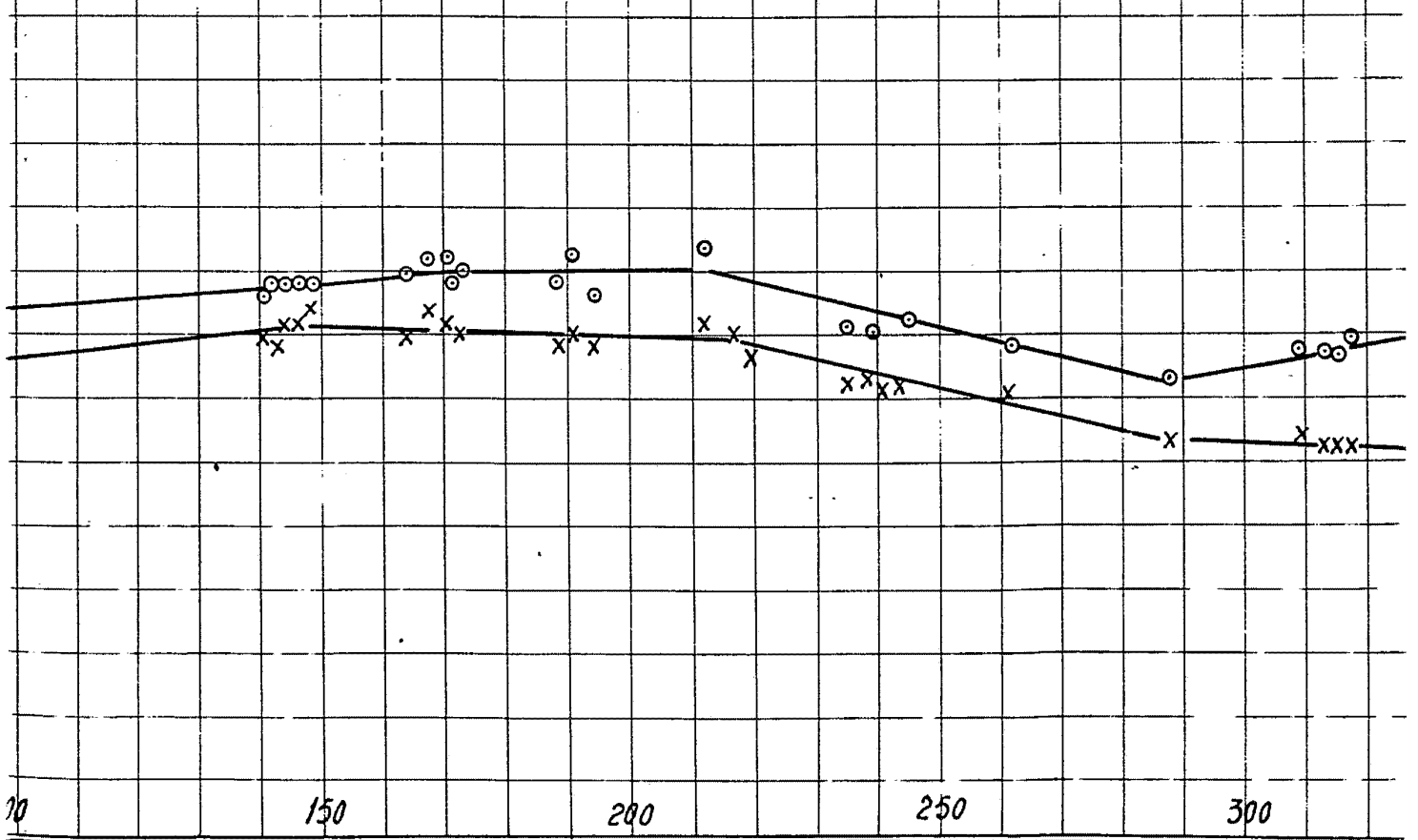
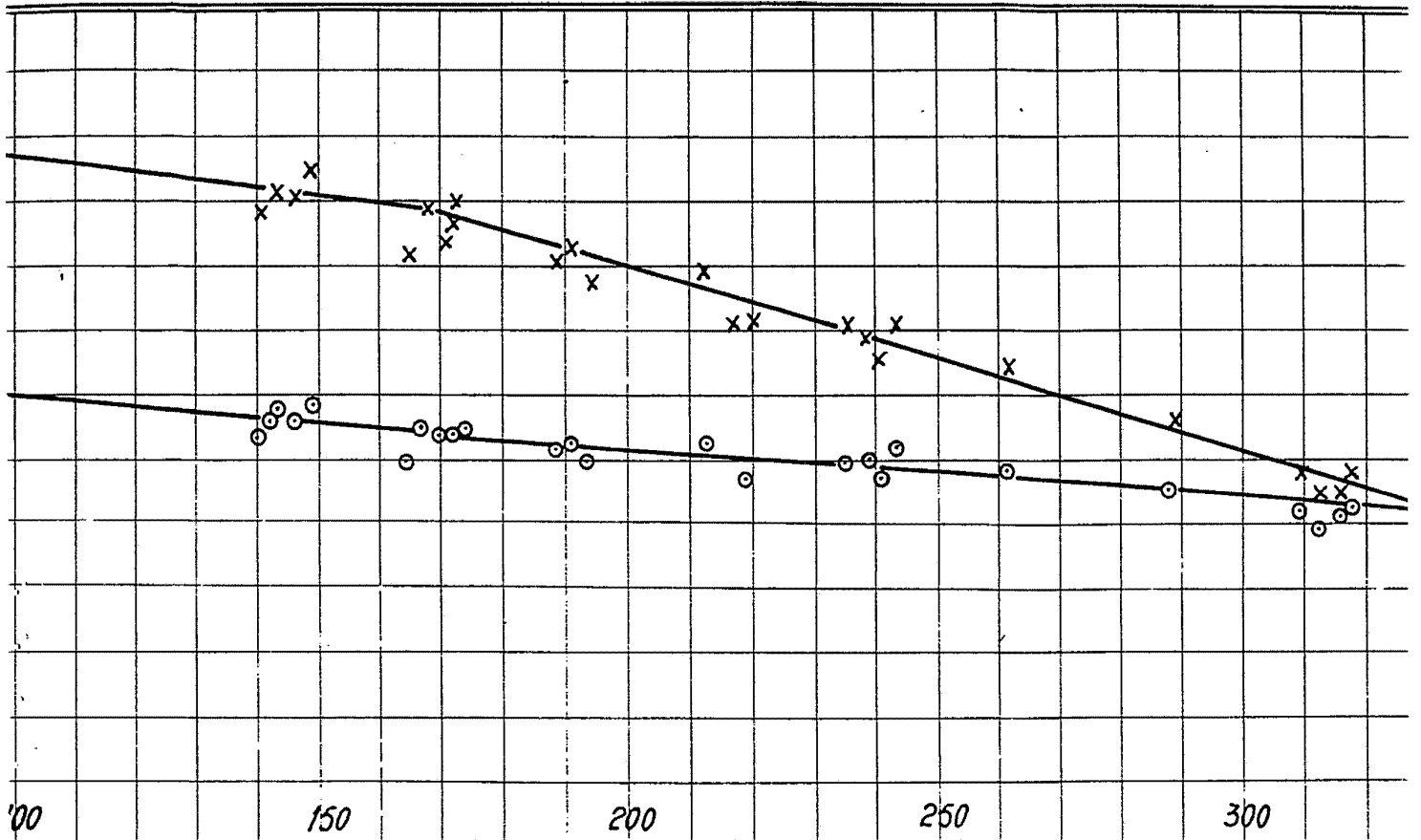


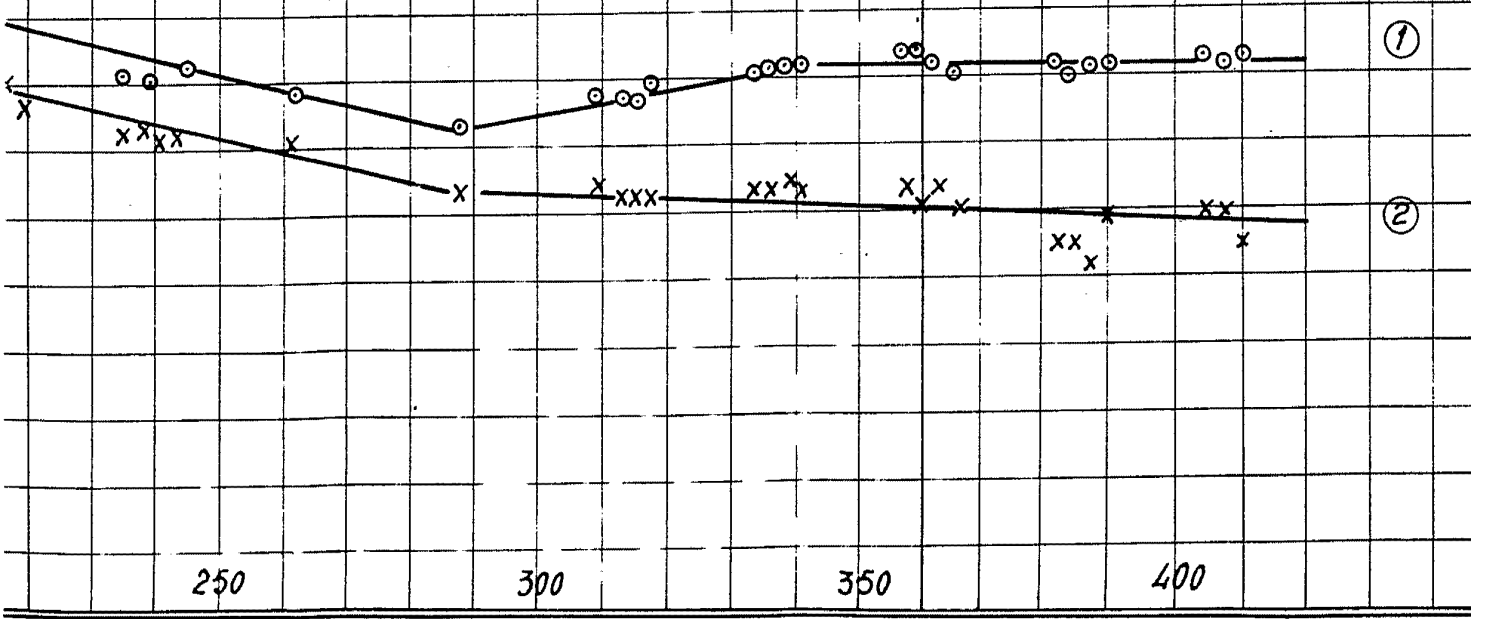
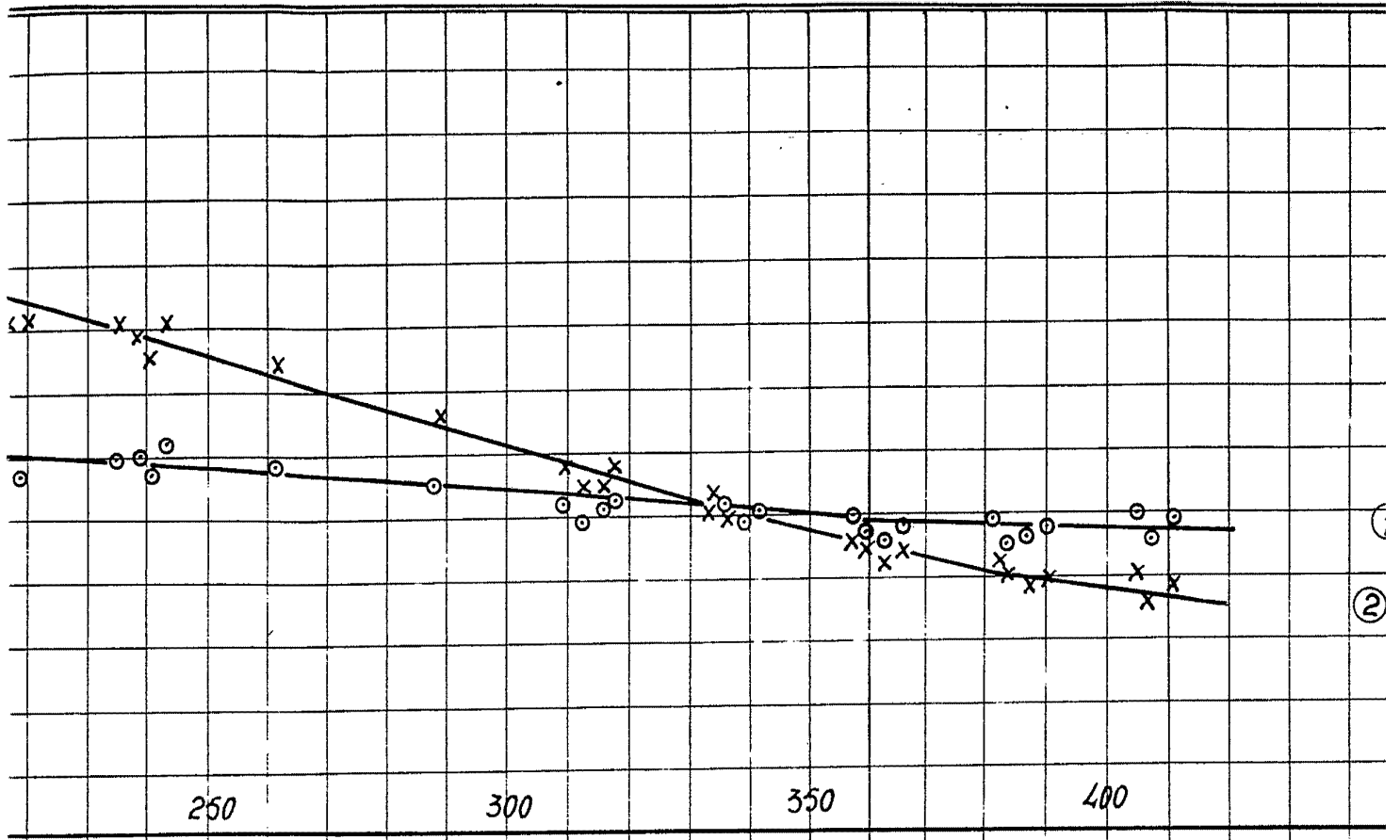


Madrid
p.a. *[Signature]*
Firmado: JOSÉ L. M.C.B.

R/S Montevision S.p.A.







Madrid a
P.a.
[Handwritten signature]

