



19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 128 576**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: B01D 69/14  
B01D 67/00

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **94924532.8**  
86 Fecha de presentación : **29.07.94**  
87 Número de publicación de la solicitud: **0 711 199**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.05.96**

54 Título: **Membranas de material compuesto y su preparación a partir de partículas de polímero sobre un sustrato poroso.**

30 Prioridad: **29.07.93 US 99684**

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**16.05.99**

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**16.05.99**

73 Titular/es:  
**THE DOW CHEMICAL COMPANY**  
**2030 Dow Center**  
**Midland, Michigan 48674, US**

72 Inventor/es: **Ries, Paul D. y**  
**McDonald, Charles J.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Membranas de material compuesto y su preparación a partir de partículas de polímero sobre un sustrato poroso.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar membranas porosas de material compuesto para ultrafiltración y microfiltración con partículas de polímero sobre un soporte poroso, y a las membranas preparadas por dicho procedimiento.

10 El uso de membranas en procedimientos de separación de líquidos está creciendo rápidamente en las industrias química, alimentaria, de bebidas, electrónica y farmacéutica. Las membranas están adquiriendo importancia creciente en tecnología ambiental, por ejemplo en el reciclaje de aguas residuales en sistemas de lavandería.

15 La ultrafiltración y la microfiltración son procedimientos accionados a presión bien reconocidos para separaciones de líquidos. Las membranas de ultrafiltración y microfiltración tienen típicamente tamaños de poro que están comprendidos entre  $0,001 \mu\text{m}$  y  $10,0 \mu\text{m}$ . Las mismas se fabrican frecuentemente por procedimientos que implican inversión de fase de una solución de polímero estimulada por temperatura o por una combinación disolvente/no disolvente.

20 Existen varios problemas asociados con la tecnología aplicada actualmente en relación con las membranas de micro- y ultrafiltración. En particular, un procedimiento de fabricación dado está restringido a la elección limitada de química de la superficie y control del tamaño de poro. La eficiencia de las membranas está limitada de acuerdo con ello por estas restricciones. Un problema fundamental es la caída de flujo causada por el ensuciamiento de la superficie de la membrana. Sería deseable aumentar la versatilidad y facilidad de fabricación de las membranas a fin de obtener superficies que tuvieran tendencias reducidas al ensuciamiento. Una tecnología de fabricación eficiente de este tipo debería ser económica y expandiría las aplicaciones de la tecnología de membranas.

30 Es un objeto de esta invención utilizar las propiedades de partículas de polímero para formar estructuras estrechamente compactadas y desarrollar membranas porosas que son fáciles de preparar, y económicamente atractivas; químicamente estables; versátiles en su aplicación; y que poseen propiedades térmicas, mecánicas, y de flujo deseables.

35 Es un objeto adicional de esta invención obtener una membrana estable y porosa de material compuesto con estructura uniforme que está esencialmente exenta de grietas; es estable al flujo; y estable a las soluciones de retrolavado y de limpieza convencional necesarias para una separación de líquidos dada.

40 El documento EP-A-0 450 894 describe una estructura porosa de politetrafluoretileno constituida por politetrafluoretileno de tipo granular, a saber, la forma granular producida por técnicas de polimerización con precipitación, que se ha fusionado para formar un retículo poroso integral de partículas interconectadas. El documento FR-A-2099183 describe membranas de ultrafiltración formadas por filtración de una emulsión de partículas de polímero submicrónicas generalmente esféricas formadas por polimerización en emulsión a través de un sustrato permeable sobre el cual se depositan las partículas por una cara.

45 Se ha descubierto que partículas de polímero pueden depositarse sobre un sustrato poroso que tiene una distribución ancha de tamaños de poro para obtener una membrana de material compuesto con una distribución más estrecha de tamaños de poro. Las lagunas intersticiales entre las partículas forman poros que pueden discriminar entre las moléculas de soluto o las partículas para el propósito de realizar una separación de líquidos. Las membranas de material compuesto así obtenidas se utilizan, por ejemplo, como membranas de ultrafiltración y microfiltración para separaciones de líquidos. Como está bien reconocido en la técnica, tales membranas pueden existir en una diversidad de configuraciones tales como módulos de hoja plana, casete, y módulos de fibras enrolladas en espiral y fibras huecas.

55 En un aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una membrana porosa de material compuesto que comprende:

60 a) depositar partículas discretas y esféricas de polímero, obtenidas por polimerización en suspensión, dispersión o emulsión, sobre un sustrato poroso en uno o más pasos, con lo cual se obtiene un material compuesto con un sistema de partículas sobre el sustrato, teniendo las partículas una morfología con polímeros predominantemente polares o hidrófilos en la superficie; y

b) utilizar coalescencia térmica de las partículas o medios químicos para estabilizar el material com-

puesto a fin de obtener una membrana de material compuesto.

En otro aspecto, la invención es una membrana porosa de material compuesto como se define en la reivindicación 12 que comprende un sistema estable, es decir, susceptible del paso de agua a presión en modalidad de extremo cerrado o de flujo cruzado en cualquier dirección con pérdida mínima de partículas o variación mínima de permeabilidad, constituido por más de una capa de partículas de polímero esféricas que han sufrido una coalescencia parcial, en la superficie de un sustrato poroso, teniendo las partículas una morfología con polímeros predominantemente polares o hidrófilos en la superficie.

Por sistema estable, se entiende que la membrana de material compuesto es estable a las condiciones normales de operación y limpieza con inclusión del retrolavado.

La expresión “partículas de polímero esféricas discretas”, tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a una dispersión de polímero orgánico sólido en un líquido dispersante, o en un medio continuo que es susceptible de sufrir coalescencia parcial. El líquido dispersante o el medio continuo es agua, o mezclas de alcohol y agentes tensioactivos, o un hidrocarburo. Preferiblemente, el líquido dispersante o el medio continuo es agua.

La expresión “coalescencia parcial”, tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a la aptitud de las partículas del polímero para adherirse unas a otras y formar puntos de contacto estables entre sí cuando son estimuladas por medios físicos y/o químicos durante el procedimiento de fabricación sin llenar las lagunas intersticiales entre las partículas. Por formación de puntos de contacto estables, se entiende que el sistema de partículas es estable con respecto a sí mismo y estable también con respecto al sustrato poroso. Específicamente, la membrana de material compuesto de esta invención es estable al retrolavado o a los regímenes de limpieza convencionales. Esto significa que la membrana de material compuesto no se ve afectada significativamente cuando se invierte el flujo de líquido a través de la membrana como sucedería durante la limpieza.

El término “sistema”, tal como se utiliza en esta solicitud de patente, se refiere a la configuración o disposición de las partículas en la superficie del sustrato poroso. En el contexto de esta solicitud, un sistema no se refiere necesariamente a una estructura cristalina perfectamente ordenada, aunque existen probablemente regiones ordenadas de corto alcance.

El término “capas” en el sistema se refiere al espesor de la capa discriminante formada sobre el sustrato poroso. Por ejemplo, un sistema que tiene dos capas describe la situación en la cual el promedio estadístico del espesor de la capa discriminante corresponde a dos veces el diámetro de las partículas que constituyen el sistema. Los expertos en la técnica reconocen que la superficie del sustrato poroso es generalmente irregular y que un sistema discriminante de dos capas puede tener más o menos que el número medio estadístico de partículas en cualquier región dada.

El término “látex”, tal como se utiliza en esta memoria, se refiere a una dispersión de partículas de polímeros en un medio continuo, obtenidas por polimerización en emulsión de los monómeros.

El primer paso en el procedimiento de preparación de la membrana de material compuesto implica la deposición de partículas sobre la superficie de un sustrato poroso. La deposición de las partículas puede realizarse por varios métodos conocidos en la técnica de la tecnología de los revestimientos. Estos métodos incluyen: inmersión del sustrato en una dispersión de partículas; pulverización de una dispersión de partículas sobre el sustrato; revestimiento por contacto suave o revestimiento a rodillo de las partículas sobre el sustrato; y filtración de la dispersión a través del sustrato. La deposición de las partículas produce un sistema de partículas sobre la superficie. Un método preferido de deposición de las partículas sobre el sustrato poroso es la filtración, a la presión atmosférica o a presión superior, de la dispersión que contiene las partículas a través del sustrato.

En la práctica de esta invención, es posible obtener una o más capas de partículas en el sistema y lograr revestimientos múltiples con partículas de tamaños y composiciones químicas variables. El número de capas de las partículas en el sistema puede controlarse variando la concentración de partículas en la dispersión para una superficie dada del sustrato a revestir. El número de capas de partículas deseado puede obtenerse calculando la masa de revestimiento requerida para un tipo de orden de compactación particular de las partículas en el sistema por métodos conocidos en la técnica. El orden de compactación de las partículas se expone más adelante. Como un ejemplo, suponiendo un sistema hexagonal estrechamente compactado, para un sistema con cuatro capas de partículas, se calcula que la masa de revestimiento es 0,10 mg/cm<sup>2</sup>, 0,30 mg/cm<sup>2</sup>, y 0,50 mg/cm<sup>2</sup> para partículas que tengan diámetros de

0,20  $\mu\text{m}$ , 0,60  $\mu\text{m}$  y 0,90  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

El sistema puede variar en espesor desde aproximadamente 1 capa de partículas a aproximadamente 1000 capas de partículas. Preferiblemente, el sistema tiene un espesor de aproximadamente 2 capas de partículas a aproximadamente 100 capas de partículas. Más preferiblemente, el sistema tiene un espesor de aproximadamente 3 capas de partículas a aproximadamente 20 capas de partículas. En general, el número de capas que es más deseable en cualquier realización dada de la invención dependerá del uso propuesto y del tamaño de las partículas que constituyen las capas. Generalmente, partículas de mayor tamaño darán como resultado la utilización de un menor número de capas.

Es una ventaja particular de la presente invención que el efecto de aproximación a la distribución media obtenido por la estratificación múltiple de las partículas minimiza significativamente el impacto de cualesquiera defectos en el sistema. Por defecto se entienden discontinuidades en la orden de las partículas que hacen que las mismas no sean perfectamente cristalinas. Esto permite preparar membranas de material compuesto de una manera comercialmente práctica. No es necesario tomar medidas adicionales tales como evaporación lenta de la fase continua de la dispersión o eliminación de emulsionantes en la preparación del polímero para obtener una membrana funcional con una distribución estrecha de tamaños de poro.

Las capas de partículas que constituyen el sistema pueden aplicarse simultánea o secuencialmente y pueden estar formadas por partículas del mismo tamaño o de tamaños diferentes. Por ejemplo, pueden aplicarse en primer lugar al sustrato poroso una o más capas de partículas relativamente grandes, las cuales pueden ir seguidas luego por una o más capas adicionales de partículas de menor tamaño. Una ventaja de esta técnica es que las partículas mayores pueden aumentar la homogeneidad del sustrato poroso y facilitar la aplicación de partículas más pequeñas. En otras situaciones, pueden aplicarse capas de partículas del mismo tamaño de modo que se aplica una capa de una vez. Una ventaja de esta técnica es la preparación de una capa discriminante que tiene defectos minimizados.

La preparación de la membrana de material compuesto implica generalmente la separación del fluido dispersante. En el laboratorio, la separación del líquido puede realizarse introduciendo el material compuesto en una cámara a aproximadamente 65 por ciento de humedad relativa y permitiendo que la misma se seque a la temperatura ambiente o en un horno a temperaturas elevadas. En el procedimiento de fabricación, la separación del líquido dispersante depende del método empleado para la deposición de las partículas sobre el sustrato. En el revestimiento a rodillo de las partículas sobre el sustrato, la separación del líquido dispersante puede realizarse por evaporación del líquido a una temperatura dada que depende de la naturaleza del líquido dispersante. La deposición por filtración a la presión atmosférica o a presión superior es particularmente fácil para separar una cantidad sustancial del líquido de dispersión durante la formación del sistema.

El segundo paso en la preparación de las membranas de material compuesto de la invención es la estabilización del material compuesto. La estabilización del material compuesto puede realizarse por coalescencia térmica de las partículas o por métodos químicos. La estabilización del material compuesto es necesaria para obtener membranas que son estables, es decir, membranas aptas para el paso de agua a presión en la modalidad de extremo cerrado o en la modalidad de flujo cruzado en cualquier dirección con pérdida mínima de partículas o variación mínima de la permeabilidad.

La magnitud de la coalescencia térmica de las partículas es una función de la temperatura de recocido y la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las partículas o de un componente polímero en las partículas. Las partículas de polímeros reticulados se recocerán a una temperatura más alta que la temperatura a la cual lo hará el polímero no reticulado. Por ejemplo, un material compuesto con partículas de poliestireno lineal recocido a  $120^\circ$  durante aproximadamente 30 minutos es sustancialmente no poroso, con lagunas intersticiales entre las partículas llenadas por el polímero coalescente, como se hace evidente por microscopía electrónica. Por el contrario, las partículas de poliestireno reticuladas con aproximadamente 5 por ciento en peso de divinilbenceno sufren coalescencia para producir un material compuesto poroso. La temperatura de recocido puede reducirse significativamente por debajo del valor  $T_g$  del polímero de la partícula por métodos conocidos en la técnica que incluyen modificación de la superficie de la partícula con otro polímero que tenga un valor  $T_g$  bajo. Dependiendo del uso propuesto de la membrana de material compuesto, la estabilidad, el tamaño medio de poro, y la distribución de tamaños de poro de la membrana pueden controlarse variando la temperatura de recocido y la magnitud de recocido introducida en el sistema del material compuesto.

Los métodos químicos de estabilización del material compuesto utilizan una reacción química entre

las partículas. La reacción química proporciona consolidación o reforzamiento mecánico de los puntos de contacto entre las partículas. Un ejemplo de la reacción química es la reticulación o el curado de las partículas. Esto puede conseguirse por modificación de la superficie de las partículas mediante introducción de monómeros que tengan grupos funcionales que son susceptibles de sufrir reticulación o curado, durante la polimerización en el procedimiento de preparación de las partículas. Tales monómeros son conocidos en la técnica. Como ejemplos de los monómeros se pueden citar metacrilato de glicidilo, metilol-amida y análogos. Tales grupos reactivos pueden introducirse también después del tratamiento de las partículas por post-adición de especies químicas oligómeras o polímeras a la fase continua de la dispersión. Después de la formación del sistema, estos materiales, que se han adsorbido en la superficie de las partículas, pueden reaccionar formando enlaces puente entre las partículas durante el paso de estabilización.

Otro método químico de estabilización del material compuesto puede conseguirse por hinchamiento de las partículas de polímero con un monómero o una mezcla de monómeros adicional(es) antes de la fijación de las partículas sobre el sustrato poroso. La cantidad de monómero o mezcla de monómeros utilizada puede variar desde aproximadamente 2 por ciento en peso a aproximadamente 150 por ciento en peso de las partículas. La mezcla de monómeros puede incluir un monómero con un grupo funcional susceptible de reticulación y un iniciador adecuado para la polimerización. La cantidad de monómero con los grupos funcionales de reticulación puede variar desde aproximadamente 1 por ciento a aproximadamente 100 por ciento en peso de la mezcla de monómeros. El iniciador puede seleccionarse de entre los conocidos en la técnica. La cantidad del iniciador utilizada varía desde 0,05 por ciento a menos de 2 por ciento en peso del peso total del monómero añadido. Preferiblemente, la cantidad de iniciador utilizada es de 0,1 por ciento a 0,50 por ciento en peso del peso total del monómero añadido. Iniciadores térmicos útiles en la invención incluyen peróxidos de alquilo superior o azocompuestos, tales como azobisisobutironitrilo y peroxoato de terc-butilo. Los iniciadores ultravioleta incluyen benzoína-etil-éter. El sistema de partículas en el material compuesto se expone a luz ultravioleta o al calor para iniciar la polimerización, lo que da como resultado la adherencia de las partículas y la estabilización del sistema.

Diversos factores influyen en la estructura del sistema y la porosidad de la membrana, y por consiguiente, en la eficiencia de la membrana de material compuesto de la invención. Estos incluyen el sustrato, la composición y morfología de las partículas de la dispersión, y la uniformidad de estructura y grado de orden en el que se compactan las partículas.

Los materiales sustrato adecuados para esta invención incluyen aquéllos que son bien conocidos en la técnica y están disponibles comercialmente. Los sustratos pueden encontrarse en forma de hojas planas o fibras huecas. Sustratos útiles incluyen polisulfona, poli(aril-sulfona), poli(éter-sulfona), poli(fenil-sulfona), polipropileno, celulosa, policarbonato, poli(óxido de fenileno) o poli(cloruro de vinilo), nailon, nitrato de celulosa o acetato-nitrato de celulosa, fibras de papel entretejidas o afeltradas, materiales plásticos o vidrio con inclusión de papel de filtro, materiales cerámicos microporosos, grafito o acero inoxidable, poli-(fluoruro de vinilideno) o politetra-fluoroetileno-co-etileno, y análogos.

Los sustratos porosos poseen generalmente superficies irregulares con distribuciones anchas de tamaño de poro. Por consiguiente, las partículas pueden no sólo estar depositadas en un sistema sobre o cerca de la superficie, sino que pueden penetrar en los poros y formar un sistema interior a los poros del sustrato. Las partículas están localizadas predominantemente en un sistema sobre la superficie del sustrato. Esto puede conseguirse mediante una selección apropiada del tamaño de partícula y el tamaño de poro del sustrato, por tratamiento químico del sustrato y de las partículas, o por ajustes del procedimiento de revestimiento tales como la utilización de cizallamiento fuerte en el procedimiento de revestimiento o presaturación del sustrato. Generalmente, la relación del tamaño de poro del sustrato al tamaño de la partícula que está más próxima a la superficie del sustrato poroso es de 0,05 a 7,0. Un intervalo preferido es de 0,3 a 2,0.

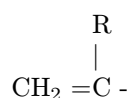
Se ha descubierto que la localización de las partículas puede controlarse convenientemente por la interacción electrostática entre las superficies de las partículas y el sustrato poroso, respectivamente. Así, un sustrato cargado positivamente proporciona mejor retención y adhesión de las partículas con una superficie aniónica. Adicionalmente, en la práctica de esta invención, la carga del sustrato puede controlarse convenientemente por la adsorción de especies químicas cargadas tales como polielectrólitos o agentes tensioactivos. Por ejemplo, el sustrato se reviste con un agente tensioactivo catiónico, cloruro de dimetildicocoamonio, para obtener un sustrato cargado positivamente, antes de la deposición de las partículas aniónicas. El cloruro de dimetildicocoamonio está disponible bajo el nombre comercial ARQUAD\* de Akzo Chemie America. Ejemplos de polielectrólitos incluyen poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(vinilbencil-sulfonato), y análogos. Generalmente, cualesquiera agentes tensioactivos iónicos o polie-

lectrólitos conocidos en la técnica son adecuados para el propósito de la invención.

Las partículas para el propósito de esta invención se obtienen por procedimientos de polimerización en dispersión conocidos en la técnica, tales como polimerización en suspensión, polimerización en dispersión y polimerización en emulsión. Un método preferido de polimerización es la polimerización en emulsión.

Las partículas adecuadas para el propósito de esta invención pueden fabricarse a partir de monómeros no iónicos monoetilénicamente insaturados. Los monómeros y mezclas de monómeros adecuados para el propósito de esta invención incluyen: monómeros monovinil-aromáticos; monómeros alifáticos de dienos conjugados; monómeros de haluro de vinilideno y haluro de vinilo; monómeros de acrilato; y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, metacrilonitrilo, y acrilonitrilo.

Los monómeros monovinil-aromáticos con monómeros que contienen un resto representado por la fórmula:



unido a un anillo aromático que contiene 6 a 10 átomos de carbono. El anillo aromático puede estar sustituido con sustituyentes alquilo o halógeno. R es hidrógeno o un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de monómeros monovinil-aromáticos incluyen estireno,  $\alpha$ -metil-estireno, terc-butil-estireno, vinil-tolueno, y estirenos halogenados.

Dienos conjugados representativos incluyen isopreno, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, y otros análogos hidrocarbonados de 1,3-butadieno.

Los monómeros de acrilato incluyen monómeros de acrilato o metacrilato monovinílicos o divinílicos. Adicionalmente, los monómeros de acrilato incluyen ácidos, ésteres, amidas y derivados sustituidos de los mismos. Acrilatos de monovinilo preferidos son acrilatos o metacrilatos de alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ . Ejemplos de acrilatos incluyen acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo, y metacrilato de isobutilo.

Comonómeros adecuados útiles para el propósito de esta invención se describen en los documentos U.S.-A-5.157.071 y U.S.-A-5.084.505.

La superficie de las partículas del sistema representa la superficie de los poros de la membrana de material compuesto de la invención. La superficie de las partículas puede modificarse para minimizar la adsorción de los solutos en la superficie de los poros de la membrana, minimizando con ello el ensuciamiento de la membrana en la tecnología de separación. Dependiendo de la química de la mezcla de solutos o dispersión de partículas en la solución de alimentación utilizada en el procedimiento de separación, es posible diseñar una membrana partiendo de partículas que tengan una química de superficie apropiada predeterminada para minimizar la adsorción de los solutos sobre ella.

La superficie de las partículas puede modificarse por varios métodos. Uno de los métodos consiste en incorporar grupos terminales cargados en la superficie de la partícula utilizando iniciadores solubles en agua en el procedimiento de polimerización. Otro método para modificar la superficie de las partículas consiste en introducir monómeros, que puedan inducir una carga electrostática y/o proporcionar una capa de polímero hidratado. Estos monómeros pueden ser un componente de la mezcla de monómeros de la polimerización en dispersión sin sembrar o pueden introducirse en una polimerización en dispersión sembrada. Tales monómeros, incluyen, por ejemplo, ácido acrílico y/o acrilato de hidroxietilo.

Otro método para modificar la superficie de las partículas consiste en incluir agentes tensioactivos monómeros o polímeros conocidos típicamente en la técnica para procedimientos de polimerización en dispersión. Típicamente, el agente tensioactivo se añade a la fase continua de la dispersión. La cantidad de agente tensioactivo utilizada es una cantidad suficiente para contribuir a la estabilización de las partículas como un coloide, y minimizar el contacto entre partículas previniendo así la coagulación. La elección del agente tensioactivo y la concentración del agente tensioactivo varían con la concentración de los sólidos de las partículas en la dispersión. Cuanto más alto es el nivel de sólidos del polímero, tanto mayor será el nivel de agente tensioactivo necesario. El agente tensioactivo puede seleccionarse también en lo que se refiere a la naturaleza de la mezcla de solutos o partículas dispersadas a tratar en el procedimiento de

separación. Una ventaja de la presente invención es que, si bien son adecuados una gran diversidad de agentes tensioactivos o materiales con actividad superficial, generalmente es satisfactorio utilizar agentes tensioactivos convencionales fácilmente disponibles.

5 Típicamente, el agente tensioactivo se selecciona de agentes tensioactivos catiónicos, aniónicos o no iónicos y sus mezclas. Los agentes tensioactivos catiónicos o aniónicos se utilizan cuando es deseable introducir una carga electrostática. Los agentes tensioactivos no iónicos se utilizan cuando es deseable introducir una capa superficial hidratada sobre las partículas.

10 Ejemplos de agentes tensioactivos aniónicos incluyen disulfonatos de óxidos de difenilo alquilados, dodecil-benceno-sulfonatos de sodio y dihexilésteres de ácido sodio-sulfosuccínico. Ejemplos de agentes tensioactivos catiónicos incluyen cloruro de dimetildicocoamonio, polipropoxi-fosfato de amonio cuaternario, y cloruro de lauril-dimetilbencil-amonio. Ejemplos de agentes tensioactivos no iónicos incluyen nonilfenoxipoli-(etileno-oxi)etanolos en diversas series homólogas, alquilfenoles etoxilados, y glicerol-  
15 etoxilatos.

Otro método adicional de modificación de la superficie de las partículas consiste en adsorber polímeros/oligómeros sobre ella por métodos conocidos en la técnica del revestimiento. La adsorción se consigue por introducción de polímeros/oligómeros en solución en el medio continuo o líquido dispersante  
20 de la dispersión. Polímeros/oligómeros adecuados incluyen polielectrólitos y polímeros hidratados. Ejemplos ilustrativos de polielectrólitos incluyen poli(ácido metacrílico), poli(ácido acrílico), poli(vinilbencil-sulfonato), poli(cloruro de vinil-piridinio) y análogos. Ejemplos ilustrativos de polímeros hidratados incluyen poli(N-vinilamida), poli(N-vinil-2-pirrolidona), poliacrilamida, polivinilimidias y análogos.

25 Las partículas obtenidas por procedimientos de polimerización en dispersión pueden tener diversas morfologías físicas y de composición. En lo que se refiere a la composición, las partículas pueden tener morfología homogénea, de núcleo/vaina, de retículo de polímeros interpenetrantes o de microdominios. Las partículas núcleo/vaina se caracterizan porque el polímero en el interior (núcleo) de la partícula es diferente del polímero en la superficie (vaina) de la partícula. Puede existir más de una vaina concéntrica  
30 en la partícula. El espesor del polímero de la superficie o espesor de la vaina puede expresarse como porcentaje del diámetro del diámetro global. El núcleo puede ser predominantemente de naturaleza hidrófoba, y la vaina es de naturaleza hidrófila con una capa superficial fina de un polímero que podría sufrir cierta reacción química que estabiliza el sistema después de su formación.

35 La morfología homogénea es una en la que el polímero o el copolímero tiene una composición esencialmente uniforme con independencia de su localización en el interior de la partícula.

La morfología de retículo de polímeros interpenetrantes es una en la cual las partículas contienen dos polímeros, cada uno de ellos en una forma de retículo.

40 La morfología de microdominios es una dispersión de un polímero dentro de una partícula que da lugar a heterogeneidades superficiales que tienen propiedades, v.g., características de adsorción singulares.

45 Una morfología de partículas que tienen polímero predominantemente polar o hidrófilo en la superficie es la morfología de composición de las partículas para el propósito de esta invención.

Generalmente, las partículas útiles en esta invención son de forma esférica y tienen tamaños comprendidos entre  $0,0050 \mu\text{m}$  y  $100,0 \mu\text{m}$ . Se prefiere que el tamaño de partícula sea  $20 \mu\text{m}$  o menor.

50 La permeabilidad de la membrana de material compuesto de la invención es función de la superficie y la porosidad a granel de sus componentes. En la capa discriminante de partículas, la superficie y la porosidad a granel son función del grado de orden en la compactación de las partículas en el sistema. La porosidad a granel se refiere al volumen de lagunas volumétrico. La porosidad superficial se refiere a la relación del área de la sección transversal de lagunas al área de la superficie total de la membrana.

55 Se sabe en la técnica que las partículas pueden formar disposiciones cuasi-cristalinas en la fase dispersa debido a la repulsión electrostática entre las partículas. Las partículas pueden formar estructuras hexagonales estrechamente compactadas (HCP) o estructuras cúbicas estrechamente compactadas (CCP) o sus mezclas en el estado seco tal como se demuestra por microscopía electrónica. El grado de orden en  
60 la compactación de las partículas define la distribución de tamaños de las lagunas intersticiales entre las partículas y la porosidad del sistema de las partículas. La eficiencia de compactación para las estructuras HCP y CCP puede calcularse por técnicas bien conocidas descritas en J.V. Smith, *Geometrical and*

*Structural Crystallography*, John Wiley & Sons, Nueva York, 1982, Capítulos 2 y 5; y H.E. White et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 20, 155, (1937); y D. Dollimore, G.R. Heal, *J. Colloid & Interface Sci.* 43, 233 (1973), que se incorporan en esta memoria por referencia en lo que se refiere a sus doctrinas.

5 Para la estructura CCP, la porosidad superficial del sistema sería 21,5 por ciento y la porosidad a granel sería 47,6 por ciento. Para la estructura HCP, la porosidad superficial del sistema sería 9,3 por ciento y la porosidad a granel sería 26,0 por ciento. Para una estructura hexagonal estrechamente compactada, se estima que el tamaño de poro del sistema es aproximadamente 15 por ciento del tamaño de partícula. Una estructura con una uniformidad 100 por ciento representa la distribución más estrecha posible de tamaños de poro. La anchura de la distribución de tamaños de poro del sistema aumenta a medida que se hace mayor el desorden en la compactación de las partículas. Las partículas esféricas de tamaño comprendido entre 0,0050  $\mu\text{m}$  y 100,0  $\mu\text{m}$  definen un tamaño de poro de la membrana comprendido entre 0,0008  $\mu\text{m}$  y 15,0  $\mu\text{m}$ , basado en estructura hexagonal estrechamente compactada.

15 El grado de orden en la compactación de las partículas depende de diversos factores tales como la cinética de deposición de las partículas, los sólidos de la dispersión de las partículas, el tamaño de las partículas, la fuerza iónica del medio de dispersión tal como se determina por la presencia de electrólitos y otros materiales iónicos presentes en él, y las condiciones de secado. La distribución de tamaños de poro puede manipularse mezclando selectivamente partículas de polímero de diversos tamaños. En la práctica de esta invención, no es necesario que las partículas se dispongan en una estructura perfectamente uniforme sin un defecto. Tal como se ha expuesto anteriormente, la versatilidad de las membranas de material compuesto de la invención descansa en el hecho de que es posible obtener selectivamente un sistema con capas múltiples de partículas. Durante el procedimiento de separación, el camino que recorre un soluto a través del sistema de la membrana de material compuesto de la invención es tortuoso. La estratificación múltiple de las partículas proporciona una aproximación a la distribución media estadística de los tamaños de poro tal que se minimiza el efecto de los defectos en el orden de compactación de las partículas sobre la distribución de tamaños de poro

30 Las membranas de ultrafiltración y microfiltración pueden caracterizarse de una diversidad de maneras, que incluyen porosidad, tamaño medio de poro, tamaño máximo de poro, punto de burbuja, flujo de gas, flujo de agua, y punto de corte de peso molecular. Tales métodos son bien conocidos en la técnica para caracterización de membranas microporosas. Véase Robert Kesting, *Synthetic polymer Membranes*, 2<sup>a</sup> edición, John Wiley & Sons, Nueva York, Nueva York, 1985, pp. 43-64; Channing R. Robertson (Universidad de Stanford), *Molecular and Macromolecular Sieving by Asymmetric Ultrafiltration Membranes*, OWRT Report, NTIS N° PB35-1577661EAR, septiembre de 1974, y los Métodos de ensayo ASTM F316-86 y F317-72 (1982).

40 El tamaño de poro de la membrana puede estimarse por varias técnicas que incluyen microscopía electrónica de barrido, y/o medidas de punto de burbuja, flujo de gas, flujo de agua, y punto de corte de peso molecular.

45 Las membranas de microfiltración de material compuesto de esta invención se caracterizan en términos de flujo de nitrógeno de 0 a 2,17 MPa (300 libras por pulgada cuadrada por encima de la presión atmosférica (psig)) tal como se determina por el método ASTM F-316-70. El flujo de nitrógeno de las membranas de material compuesto de la invención es función del flujo correspondiente del sustrato poroso. Generalmente el flujo de nitrógeno de la membrana de material compuesto es mayor que aproximadamente 0,05 por ciento y menor que aproximadamente 100 por ciento del flujo de nitrógeno correspondiente del sustrato poroso, dependiendo del tamaño de las partículas y de las condiciones de estabilización.

50 El tamaño medio de poro de las membranas de esta invención útiles para microfiltración está comprendido preferiblemente entre 0,02  $\mu\text{m}$  y 10  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente entre 0,05  $\mu\text{m}$  y 5  $\mu\text{m}$ ; el tamaño máximo de poro de tales membranas es de modo preferible menor que aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , y de modo más preferible menor que aproximadamente 8  $\mu\text{m}$ .

55 Las membranas de esta invención útiles para ultrafiltración se caracterizan típicamente por un punto de corte de peso molecular (MWCO). El punto de corte de peso molecular se define como la especie química de peso molecular más pequeño para la cual la membrana tiene una retención mayor que 90 por ciento. Las membranas de ultrafiltración, dependiendo de su distribución de tamaños de poro, pueden retener especies de polisacáridos en el intervalo de peso molecular comprendido entre 1000 y 5.000.000.

60 El tamaño medio de poro de las membranas de esta invención útiles para ultrafiltración está comprendido preferiblemente entre 0,0005  $\mu\text{m}$  y 0,10  $\mu\text{m}$ , de modo más preferible entre 0,0010  $\mu\text{m}$  y 0,05  $\mu\text{m}$ ;



el tamaño máximo de poro de tales membranas es de modo preferible menor que aproximadamente 0,10  $\mu\text{m}$ , y de modo más preferible menor que aproximadamente 0,08  $\mu\text{m}$ .

Las membranas de material compuesto de esta invención exhiben un flujo de agua, a aproximadamente 25°C y aproximadamente 0,17 MPa (10 psig) mayor que aproximadamente 0,05 por ciento y menor que aproximadamente 100 por ciento del flujo de agua correspondiente del sustrato microporoso dependiendo del tamaño de las partículas y de las condiciones de estabilización.

La permeabilidad al agua pura se mide de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica. Las permeabilidades al agua de las membranas de material compuesto de la invención se miden con un aparato de acero inoxidable de extremo cerrado. El área de la superficie de las membranas es aproximadamente 12,5  $\text{cm}^2$ . Las presiones aplicadas durante las medidas de permeabilidad están comprendidas entre 0 y aproximadamente 0,515 MPa (60 libras por pulgada cuadrada por encima de la presión atmosférica (psig)).

#### Realizaciones específicas

Los ejemplos siguientes se incluyen únicamente para propósitos ilustrativos, y no deben interpretarse en el sentido de limitación del alcance de la invención o las reivindicaciones. Todos los porcentajes se expresan en peso a no ser que se indique otra cosa. En todos los ejemplos que siguen, los tamaños de partícula se midieron por cromatografía hidrodinámica, un método bien conocido en la técnica de la caracterización de emulsiones de polímeros.

#### Ejemplo 1

##### Preparación de partículas: membranas de microfiltración

Una serie de partículas fabricadas por polimerización en emulsión útiles en la fabricación de la membrana de esta invención se enumeran en la Tabla I. Su transformación implicó, o bien una polimerización en una sola etapa, o polimerizaciones de etapas múltiples en secuencia. La Tabla I describe partículas de composición y morfología estructural uniformes, v.g., núcleo-vaina. Típicamente, estas polimerizaciones se llevaron a cabo en un modo de adición continua, lo cual significa que se introdujeron una carga de monómero(s) y una carga acuosa de iniciador como dos corrientes separadas en un reactor de vidrio encamisado de 3,785 l (1 galón) equipado con un agitador mecánico. La carga acuosa inicial en el reactor incluía típicamente un material tensioactivo, tal como el material aniónico Aerosol<sup>TM</sup> MA80 (American Cyanamide, Stanford CN), introducido a un nivel suficiente para alcanzar el tamaño de partícula deseado, usualmente desde 0,25 por ciento a 1 por ciento basado en monómero(s). La corriente acuosa de iniciación contenía típicamente 1 por ciento en peso de persulfato de sodio basado en el peso del monómero. Antes del comienzo de la polimerización, el monómero, las cargas acuosas, y la carga inicial del reactor se purgaron con nitrógeno durante 30 minutos. El reactor se mantuvo a 70°C y tanto la corriente acuosa de persulfato de sodio como la corriente de monómero(s) se alimentaron de manera continua durante aproximadamente 6 horas. El reactor se calentó luego a aproximadamente 85°C durante aproximadamente 30 minutos, después que se hubieron completado las adiciones. Típicamente, se encontró que se había convertido prácticamente todo el monómero en polímero, dando una emulsión de 30 a 50 por ciento de sólidos dependiendo de las cantidades de monómero(s) añadidas.

La distinción entre polimerización en una sola etapa y en etapas múltiples estriba en que en el último procedimiento está presente una partícula de látex de siembra en la carga inicial del reactor. Es bien conocido en la técnica que la polimerización sucesiva utilizando siembras permite el desarrollo de partículas de gran tamaño que no pueden obtenerse con los métodos clásicos de polimerización en emulsión en una polimerización de una sola etapa. Típicamente, en el desarrollo de las partículas en la Tabla I, aquellas partículas mayores que 0,34  $\mu\text{m}$  se obtuvieron en un procedimiento de etapas múltiples. En algunos casos, es deseable tener la partícula de siembra reticulada en un polímero de retículo con objeto de asegurar la disposición concéntrica de las vainas de polímero sucesivas. El divinilbenceno o el metacrilato de alilo son ejemplos de tales monómeros divinílicos útiles a niveles de 1 a 3 por ciento basados en la carga total de monómero.

TABLA I

Látex	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Composición	Morfología de la partícula
1A	0,12	PS/DVB	Homogénea
1B	0,34	PS/DVB	Homogénea
1C	0,70	PS/DVB	Homogénea
1D	0,10	PMMA	Homogénea
1E	0,21	PMMA	Homogénea
1F	0,34	PMMA	Homogénea
1G	0,59	PMMA	Homogénea
1H	0,69	PS/PMMA	Núcleo/vaina

PS: Poliestireno

PS/DVB: Poliestireno reticulado con divinilbenceno

PMMA: Poli(metacrilato de metilo)

Ejemplo 2

*Preparación de partículas con una vaina reactiva: membranas de microfiltración*

La estabilidad de la membrana de material compuesto de esta invención al retrolavado y a la limpieza puede obtenerse incorporando grupos reactivos en la superficie de las partículas de tal manera que puedan formarse enlaces covalentes en los puntos de contacto en la superficie después de posicionar las partículas en el sistema. Las partículas descritas en la Tabla II se produjeron para ilustrar este punto sobre la base de la reacción de un grupo epoxi con un ácido carboxílico para dar un enlace hidroxí-éster. Los grupos epoxi se introdujeron en la vaina de la partícula mediante el uso de monómero de metacrilato de glicidilo. Típicamente las partículas se dispusieron sobre el sustrato y se trataron luego térmicamente para unir por covalencia los puntos de contacto.

La partícula sobre la que se dispuso la vaina del reactivo se identifica en la Tabla II como 2A. Este es un látex núcleo/vaina de 0,59  $\mu\text{m}$  con poli(metacrilato de metilo) polimerizado sobre una siembra de poliestireno. La vaina exterior de esta partícula se modificó con un polímero reticulado que contenía metacrilato de metilo, acrilato de butilo, ácido acrílico, metacrilato de alilo y metacrilato de glicidilo. El espesor, la temperatura de transición vítrea del polímero vaina, y la cantidad y tipo de especies reactivas se variaron como se describe en la Tabla II. La polimerización de estos componentes sobre la superficie de la partícula de siembra de 0,59  $\mu\text{m}$  se llevó a cabo esencialmente con los mismos procedimientos que se han descrito en el ejemplo 1.

TABLA II

Látex	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Composición de la vaina exterior	Espesor de la vaina nm ( $\text{Å}$ )	Tg calc. de la vaina ( $^{\circ}\text{C}$ )
2A	0,59	Núcleo/vaina poliestireno/poli(metacrilato de metilo)		
2B	0,65	NMA(58)/BA(18)/GMA(16)-AMA(4)/AA(4)	20,6 (206)	80
2C	0,64	MMA(76)/GMA(16)-AMA(4)/MAA(4)	20,0 (200)	115
2D	0,66	MMA(74)/BA(18)/-AMA(4)/AA(4)	19,5 (195)	80

MMA: Metacrilato de metilo

GMA: Metacrilato de glicidilo

BA: Acrilato de butilo

AA: Acido acrílico

AMA: Metacrilato de alilo

Ejemplos 3-6

Los ejemplos 3-6 ilustran el procedimiento de preparación de membranas del material compuesto de la invención por métodos diferentes de deposición de las partículas.

Ejemplo 3

*Preparación de una membrana de material compuesto mediante filtración por gravedad*

Una pieza de sustrato poroso de polisulfona, de 6,2 cm de diámetro con tamaño de poro nominal de 0,2  $\mu\text{m}$ , se montó en una celdilla de filtración (AMICON<sup>TM</sup> modelo 8200). La polisulfona está disponible bajo el nombre comercial SUPOR<sup>TM</sup> 200 de Gelman Sciences, Inc. El sustrato se lavó utilizando 40 g de solución metanol/agua (1:1). Una muestra de la dispersión de partículas de poliestireno de 0,7  $\mu\text{m}$  del látex 1C, Tabla I, se diluyó con agua desionizada hasta 0,02 por ciento de sólido. Cincuenta gramos de la muestra diluida se filtraron sobre el sustrato sin adición de presión externa. El material compuesto resultante se introdujo en un horno a 120 $^{\circ}\text{C}$  durante 5 minutos, después de lo cual se caracterizó utilizando microscopía electrónica y datos de permeabilidad a los gases. La membrana tenía un sistema de partículas de polímero, de un espesor aproximado de 4 capas, depositado en la superficie del sustrato con un tamaño de poro de flujo medio de 0,110  $\mu\text{m}$ .

Ejemplo 4

*Preparación de una membrana de material compuesto por filtración a presión*

Una pieza de 6,2 cm de diámetro de sustrato poroso de polisulfona (SUPOR<sup>TM</sup> 200) con un tamaño nominal de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ , se montó en una celdilla de filtración (AMICON<sup>TM</sup> modelo 8200). El sustrato se lavó utilizando 40 g de solución metanol/agua (1:1). Una muestra de la dispersión de partículas de poliestireno de 0,7  $\mu\text{m}$  de látex 1C, Tabla I, se diluyó con agua desionizada hasta 0,02 por ciento de sólidos. Cincuenta gramos de la muestra diluida se filtraron sobre el sustrato con adición de una presión

## ES 2 128 576 T3

de 0,134 MPa (5 psig) al lado de alimentación de la celdilla de filtración. El material compuesto resultante se puso en un horno a 120°C durante 5 minutos, después de lo cual se caracterizó utilizando microscopía electrónica y datos de permeabilidad a los gases. La membrana tenía un sistema de partículas de polímero de un espesor aproximado de 4 capas, depositado sobre la superficie del sustrato y un tamaño de poro de flujo medio de 0,147  $\mu\text{m}$ .

### Ejemplo 5

#### *Preparación de una membrana de material compuesto por utilización de una varilla Meyer*

Una pieza de 5,08 por 7,62 cm (2 pulgadas por 3 pulgadas) de sustrato poroso de polisulfona (SUPOR<sup>TM</sup> 200), con un tamaño de poro nominal de 0,2  $\mu\text{m}$  se impregnó en agua desionizada durante 1 minuto. La misma se puso sobre una placa de vidrio en la que se eliminó el exceso de agua utilizando un rodillo de caucho. Una muestra de la dispersión de poliestireno de 0,34  $\mu\text{m}$  (látex 1B, Tabla I) se diluyó con agua desionizada para obtener una dispersión que contenía 2 por ciento en peso de sólidos y 0,5 por ciento en peso de agente tensioactivo de difenil-sulfonato alquilado disponible bajo el nombre comercial DOWFAX<sup>TM</sup> 8390 de The Dow Chemical Company. A esta muestra diluida se añadió 8 por ciento de monómero de estireno, basado en el peso del polímero, que contenía benzoína-etil-éter al 0,1 por ciento en peso de estireno, y la dispersión tratada se puso en un extremo del sustrato. El sustrato se revistió por estirado de la dispersión a través de la superficie utilizando una varilla Meyer #4. El exceso de dispersión se separó por secado de la placa de vidrio con papel secante. La muestra se puso luego en una cámara a aproximadamente 65 por ciento de humedad relativa y se dejó secar a la temperatura ambiente durante la noche. El revestimiento se fijó por exposición a radiación ultravioleta durante 20 minutos. Esta membrana tenía un tamaño de poro de flujo medio de 0,104  $\mu\text{m}$ .

### Ejemplo 6

#### *Preparación de una membrana de material compuesto mediante revestimiento por inmersión*

Se preparó una membrana de material compuesto poniendo en contacto un lado del sustrato SUPOR<sup>TM</sup> 200 con la superficie de la dispersión del ejemplo 5 durante aproximadamente 10 segundos antes de retirarla y mantenerla verticalmente. El exceso de dispersión se secó con papel secante desde el borde del fondo, después de lo cual la muestra se extendió de plano, se cubrió y se dejó secar a aproximadamente 65 por ciento de humedad relativa y a la temperatura ambiente durante la noche. El revestimiento se fijó por exposición a radiación ultravioleta durante 20 minutos. Esta membrana tenía un tamaño de poro de flujo medio de 0,096  $\mu\text{m}$ .

### Ejemplo 7

#### *Estabilización de la membrana de material compuesto por recocido térmico*

Se prepararon 2 membranas de material compuesto utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 4, excepto que solamente una de las membranas se recoció a 120°C durante 5 minutos.

La estabilidad de estas membranas se examinó midiendo el tamaño de poro de flujo medio de las membranas de material compuesto, con la capa de partículas del material compuesto en dos orientaciones diferentes con respecto al sustrato y al flujo de gas, a saber, aguas arriba y aguas abajo. Alimentando el gas de tal manera que el sistema de partículas estuviera en el lado de aguas abajo, se mejoraría la aptitud para romper el sistema con el flujo de gas. Alimentando el gas de tal manera que el sistema de partículas estuviera en el lado de aguas arriba, forzando de este modo las partículas hacia el interior del sustrato, se minimizaría cualquier rotura del sistema. Se encontró que el tamaño de poro de flujo medio, para el sistema sin recocer con la capa de partículas localizada aguas abajo, era aproximadamente el mismo que el del material SUPOR<sup>TM</sup> 200 no revestido, es decir 0,27  $\mu\text{m}$ , lo que indicaba que el revestimiento no fijado era inestable. Los resultados se ilustran a continuación en la Tabla III.

TABLA III

Orientación de la capa de partículas	Tamaño de poro de flujo medio inestabilizado ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño de poro de flujo medio estabilizado térmicamente ( $\mu\text{m}$ )
Aguas arriba	0,147	0,167
Aguas abajo	0,223	0,164

## Ejemplo 8

*Estabilización de la membrana de material compuesto por fijación química con monómero*

Se prepararon dos membranas de material compuesto. Una de ellas se estabilizó térmicamente, y la otra no.

Una pieza de 6,2 cm de diámetro de sustrato poroso de polisulfona (SUPOR<sup>TM</sup> 200), con un tamaño de poro nominal de 0,2  $\mu\text{m}$ , se montó en una celdilla de filtración, AMICON<sup>TM</sup> modelo 8200. El sustrato se lavó utilizando 40 g de solución metanol/agua (1:1). Una muestra de la dispersión de partículas de poliestireno de 0,7  $\mu\text{m}$  de látex 1C, Tabla I, se diluyó con agua desionizada hasta 2,0 por ciento de sólidos. Esta muestra se trató con 8 por ciento de estireno basado en el peso de los sólidos de polímero. El monómero de estireno contenía 0,1 por ciento en peso de benzoína-etil-éter. Una muestra de la dispersión tratada se diluyó con agua desionizada hasta 0,02 por ciento de sólidos de polímero y se filtraron 50 g de la dispersión resultante sobre el sustrato con adición de 0,135 MPa (5 psig) de presión al lado de alimentación de la celdilla de filtración. El material compuesto resultante se estabilizó por exposición a radiación ultravioleta durante 20 minutos. La membrana se ensayó respecto a estabilidad utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 7. Los resultados de estabilidad de las dos membranas de material compuesto se ilustran a continuación en la Tabla IV.

TABLA IV

Orientación de la capa de partículas	Tamaño de poro de flujo medio inestabilizado ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño de poro de flujo medio estabilizados químicamente ( $\mu\text{m}$ )
Aguas arriba	0,147	0,153
Aguas abajo	0,223	0,159

## Ejemplo 9

*Modificación del tamaño de poro y distribución de tamaños de poro del sustrato*

Se preparó una membrana y se estabilizó como se describe en el ejemplo 8. Los tamaños de poro de flujo medio y su desviación estándar para la membrana de material compuesto y el sustrato de polisulfona no revestido, respectivamente, se midieron utilizando la técnica de flujo de gas seco/húmedo. Los resultados se presentan a continuación en la Tabla V. La membrana de material compuesto tenía un tamaño de poro de flujo medio y una desviación estándar menores que el sustrato de polisulfona.

TABLA V

Muestra	Tamaño de poro de flujo medio ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )
SUPOR <sup>TM</sup> 200 (sustrato)	0,27	0,18
Material compuesto	0,146	0,039

## Ejemplo 10

*Tamaño de partícula constante, composición diferente*

Se prepararon dos membranas, cada una de ellas con una dispersión diferente. Una membrana se preparó con partículas de poliestireno (PS) de  $0,7 \mu\text{m}$  de látex 1C, Tabla I, de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 8, excepto que la dispersión se trató con 4 por ciento en peso de estireno, basado en el peso de los sólidos, que contenía 0,1 por ciento en peso de benzoína-etil-éter, basado en el peso de estireno, y se diluyó hasta 0,02 por ciento de sólidos. se preparó una segunda membrana con partículas de PMMA/PS de  $0,69 \mu\text{m}$  de látex 1H, Tabla I, de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 8, excepto que la dispersión se trató con 4 por ciento en peso de MMA, basado en el peso de sólidos, que contenía 0,1 por ciento en peso de benzoína-etil-éter, basado en el peso de MMA, y se diluyó luego hasta 0,02 por ciento de sólidos. Los tamaños de poro de flujo medio y su desviación estándar se midieron utilizando técnicas de flujo de gas. Los resultados se ilustran a continuación en la Tabla VI. No existe ninguna diferencia significativa en los tamaños de poro de flujo medio de las dos membranas.

TABLA VI

Partícula	Tamaño de poro de flujo medio ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )
Poliestireno (PS) de $0,7 \mu\text{m}$	0,153	0,035
PMMA/PS de $0,69 \mu\text{m}$	0,146	0,059

## Ejemplo 11

*Correlación del tamaño de poro con el tamaño de partícula*

Dos muestras de las dispersiones de partículas de poli-(metacrilato de metilo), de  $0,21 \mu\text{m}$  (látex 1E, Tabla I) y  $0,34 \mu\text{m}$  (látex 1F, Tabla I) de diámetro, respectivamente, se prepararon como se describe en el ejemplo 1. Cada muestra se trató con 4 por ciento en peso de MMA, basado en el peso de sólidos, que contenía 0,1 por ciento en peso de benzoína-etil-éter, basado en el peso de MMA. Las muestras se diluyeron luego a 0,01 por ciento y 0,02 por ciento de sólidos, respectivamente. Se prepararon luego dos membranas de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 8. Los tamaños de poro de flujo medio y su desviación estándar se midieron por técnicas de flujo de gas. Los resultados se ilustran a continuación en la Tabla VII. Los datos indican que las partículas más pequeñas producían poros más pequeños.

TABLA VII

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Tamaño de poro de flujo medio ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )
0,21	0,0570	0,0115
0,34	0,0688	0,0114

Ejemplo 12

15 *Control del espesor de capa*

Una muestra de 2 por ciento en sólidos de la dispersión de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) de 0,34  $\mu\text{m}$  (látex 1F, Tabla I), se trató con 4 por ciento en peso de MMA, basado en el peso de los sólidos, que contenía, 0,1 por ciento en peso de benzoína-etil-éter, basado en el peso de MMA. La muestra se diluyó luego hasta 0,01 por ciento en peso de sólidos. Se fabricaron dos membranas utilizando 49 g y 98 g de la muestra de dispersión tratada con monómero de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 8. Los tamaños de poro de flujo medio y su desviación estándar se midieron por técnicas de flujo seco/húmedo. Los resultados se ilustran a continuación en la Tabla VIII. Estos datos demuestran que las propiedades de transporte de la membrana se ven influenciadas por el espesor de la capa de partículas depositada.

TABLA VIII

Cantidad de dispersión aplicada (g)	Flujo de nitrógeno a 0,790 MPa (100 psig) de presión aplicada ( $\text{mL s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	Tamaño de poro de flujo medio ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )
48	457	0,1391	0,0039
98	291	0,1174	0,0025

40 Ejemplo 13

*Permeabilidad al agua pura de las membranas de microfiltración*

Se prepararon membranas con la dispersión de partículas de poliestireno de 0,70  $\mu\text{m}$  de látex 1C, Tabla I, y con la dispersión de poliestireno-poli(metacrilato de metilo) PS/PMMA núcleo/vaina de 0,69  $\mu\text{m}$  (látex 1H, Tabla I). Las membranas se fabricaron utilizando 50 gramos de estas dispersiones por la técnica de filtración y se estabilizaron por los métodos descritos en los ejemplos anteriores y enumerados a continuación en la Tabla IX. En uno de los ejemplos, se utilizó acetona como adyuvante de coalescencia, y se introdujo en la dispersión antes de la filtración de la dispersión sobre el sustrato poroso. Las permeabilidades al agua se midieron en una celdilla de filtración de extremo cerrado de 4 cm de diámetro a 0,035 y 0,069 MPa (5 y 10 psi) por los procedimientos conocidos en la técnica. Los datos para las membranas de material compuesto con inclusión de los datos comparativos para el sustrato SUPOR<sup>TM</sup> 200 se presentan a continuación en la Tabla IX.

TABLA IX

5	Tipo de partícula	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Método de estabilización	Permeabilidad al agua ( $\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )	
				0,035 MPa (5 psi)	0,069 MPa (10 psi)
10	PMMA-PS	0,67	5 min a 120°C	8,6	13,0
	PMMA-PS	0,67	acetona	8,4, 8,6	16,0, 16,8
15	PMMA-PS	0,67	acetona/20 min a 50°C	7,1, 8,3	13,7, 16,2
	PMMA-PS	0,67	4 por ciento MMA, UV	7,6, 7,6	15,0, 14,1
20	PMMA-PS	0,67	8 por ciento MMA, UV	7,4	13,8
	PS	0,7	4 por ciento de estireno, UV	6,9	14,5
25	SUPOR <sup>TM</sup> 200	–	–	12,0	20,3

## Ejemplo 14

Preparación de una membrana con un polímero de metacrilato de glicidilo (GMA) Shell modificado en la superficie

Una pieza de sustrato poroso de polisulfona de 6,2 cm de diámetro con un tamaño de poro nominal de 0,45  $\mu\text{m}$  se montó en una celdilla de filtración (AMICON<sup>TM</sup>, modelo 8200). La polisulfona, SUPOR<sup>TM</sup> 450, Gelman Sciences Inc., se humedeció con una solución metanol/agua (1:1), después de lo cual se filtraron 50 ml de una solución al 0,2 por ciento de un agente tensioactivo catiónico, ARQUAD<sup>TM</sup> 2C-75 (Akzo Chemie America, McCook, IL) a través del sustrato, una fracción del cual se retuvo en la superficie. La polisulfona se lavó utilizando 200 ml de agua desionizada con 0,014 MPa (2 psi) de presión aplicada, seguido por la aplicación de aproximadamente 4 ml de una solución metanol/agua (1:1). Una muestra de un látex de 0,65  $\mu\text{m}$  con 20 por ciento de sólidos cuya vaina estaba modificada con GMA (látex 2B de la Tabla II) se diluyó hasta 0,02 por ciento. Se calculó que la temperatura de transición vítrea de esta vaina reactiva era aproximadamente 80°C. Cincuenta gramos de la muestra diluida se filtraron sobre el sustrato con la adición de 0,014 MPa (2 psi) de presión al lado de alimentación de la celdilla de filtración. La membrana de material compuesto resultante se puso en un horno a 120°C durante 60 minutos. Se estimó que la capa fina de partículas de polímero tenía un espesor de 4 capas. Esta membrana tenía un flujo de agua pura de 5,2 ( $\text{mL min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) y un tamaño de poro de flujo medio de 0,116  $\mu\text{m}$ .

## Ejemplo 15

Medida de la estabilidad al retrolavado

La membrana fabricada en el ejemplo 14 se dispuso en la celdilla descrita en el ejemplo 13 de tal manera que la superficie revestida con partículas estaba situada aguas abajo con relación al flujo de agua en el lado de baja presión de la celdilla. La membrana se mojó inicialmente con una solución metanol/agua (1:1). El flujo de agua se midió luego desde 0,069 MPa (10 psi) a 0,276 MPa (40 psi) de presión transmembrana en incrementos de 0,69 MPa (10 psi) durante intervalos de 10 minutos. Después de cada medida, se aplicó de nuevo una presión de 0,069 MPa (10 psi), y se midió nuevamente el flujo de agua. Se encontró que el flujo a 0,069 MPa (10 psi) era constante con independencia de las presiones transmembrana aplicadas, lo que indicaba que la membrana era esencialmente estable en este régimen de presión. Las micrografías electrónicas tomadas antes y después de estos tratamientos a presión indicaban que no se había producido cambio alguno en el revestimiento de látex.



## ES 2 128 576 T3

### Ejemplo 16

#### *Medida de la estabilidad de la membrana a los álcalis*

5 Tres muestras de la membrana preparada en el ejemplo 14 se suspendieron en una solución agitada de NaOH 5,0 N a 75°C. Las muestras se retiraron al cabo de 30, 60 y 120 minutos, respectivamente, se lavaron con agua desionizada y se dejaron secar durante la noche en las condiciones del ambiente. El examen por microscopía electrónica indicó que no se había producido cambio alguno en la capa superficial de partículas depositada.

10 Se preparó una membrana utilizando el mismo procedimiento del ejemplo 14, excepto que la membrana se secó a 110°C durante 60 minutos. Esta membrana se montó en una celdilla de filtración de flujo cruzado de acero inoxidable con 10 cm de diámetro, en la que fluía una solución 1,0 N de hidróxido de sodio a través de su superficie durante 30 minutos a 80°C. El régimen de flujo cruzado era 6,5 cm<sup>3</sup>/s. La membrana se retiró de la celdilla, se lavó con agua desionizada y se dejó secar en las condiciones del ambiente durante la noche. El examen de la membrana por microscopía electrónica indicó que no se había producido cambio alguno en la capa de la superficie depositada. El examen subsiguiente del flujo de agua de esta membrana como se describe en el ejemplo 13 indicó que el mismo era constante (0,069 MPa (10 psi)) durante 8 horas.

### Ejemplo 17

#### *Partícula modificada con GMA: membrana estabilizada a temperatura alta*

25 Se preparó una membrana siguiendo los procedimientos del ejemplo 13, excepto que se utilizaron las partículas de la muestra 2C de la Tabla II. Estas partículas tenían un polímero de vaina con una temperatura de transición vítrea calculada de aproximadamente 115°C. Se fabricaron dos membranas, y se curaron durante 1 y 2 horas a 150°C respectivamente. La estabilidad al retrolavado se midió como se describe en el ejemplo 15. Se encontró que el flujo a 0,69 MPa (10 psi) era independiente de cualesquiera presiones más altas aplicadas hasta 0,276 MPa (40 psi). Adicionalmente, se midió el tamaño medio de poro antes y después del experimento de retrolavado, por datos de permeabilidad a los gases como se describe en el método ASTM F316-70. Estos datos se presentan a continuación en la Tabla X.

35 TABLA X

Muestra	Tratamiento térmico	Flujo de agua - 0,069 MPa (10 psi) (mL min <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> )	Tamaño medio de poro antes/después del retrolavado a 0,276 MPa (40 psi)
1	1 h - 150°C	6,1	0,146 μm/0,148 μm
2	2 h - 150°C	7,3	0,144 μm/0,144 μm

### Ejemplo 18

#### *Estabilización basada en el reactivo post-añadido: Bisfenol A diglicidil-éter*

55 Una solución al 20 por ciento de un látex de 0,66 μm modificado con un polímero de vaina que contenía ácido carboxílico (látex 2D de la Tabla II) se mezcló con un equivalente molar de una solución al 100 por ciento de bisfenol A diglicidil-éter, y se agitó durante 30 minutos. Se preparó luego la membrana utilizando los procedimientos del ejemplo 14, excepto que se puso en un horno durante 16 horas a 80°C. La medida de la estabilidad al retrolavado como en el ejemplo 15 indicó que el flujo de agua a 0,069 MPa (10 psi) era independiente de la presión aplicada a la membrana hasta 0,345 MPa (50 psi). Las micrografías electrónicas obtenidas sobre estas membranas indicaban que la uniformidad del sistema de partículas era

independiente de los regímenes de presión en estos experimentos.

#### Ejemplo 19

##### 5 *Preparación de partículas con una vaina reactiva: membranas de ultrafiltración*

La preparación de las membranas con tamaños de poro en el intervalo de ultrafiltración, 0,0010  $\mu\text{m}$  hasta menos de 0,1000  $\mu\text{m}$  requiere partículas pequeñas inferiores a aproximadamente 0,2000  $\mu\text{m}$ . Se prepararon membranas de ultrafiltración de este tipo con las partículas indicadas en la Tabla XI. Se estabilizaron las mismas con una vaina de reactivo basada en la misma química descrita en los ejemplos 14 y 17. Dado el pequeño tamaño de estas partículas y la gran magnitud de área superficial, el espesor de la vaina es relativamente fino en comparación con las partículas de la Tabla II.

Estas partículas tenían una morfología núcleo/vaina. La partícula de siembra era una partícula reticulada de poli-(metacrilato de metilo) (Tabla XI, látex 11A) con un diámetro de 0,072  $\mu\text{m}$  producida en un procedimiento de adición continuo como se describe en el ejemplo 1. Esta partícula de siembra se revistió luego en una polimerización subsiguiente con la vaina reactiva identificada en la Tabla XI. La temperatura de transición vítrea calculada de las vainas era 25°C. Cuatro partículas con una vaina reactiva se describen en la Tabla XI, teniendo cada vaina un espesor diferente. La variación en el espesor de la vaina permitía un control fino de las propiedades de discriminación de tamaños de las membranas de ultrafiltración producidas con estas partículas (véase ejemplo 22).

TABLA XI

*Composición de la vaina*

Látex	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Composición de la vaina exterior	Espesor de vaina nm ( $\text{Å}$ )
11A	0,072	MMA(99,5)/AMA(0,5)	0
11B	0,075	BA(41)/MMA(40)/GMA-(15)/AA(3,5)/AMA(0,5)	1,6 (16)
11C	0,081	BA(41)/MMA(40)/GMA-(15)/AA(3,5)/AMA(0,5)	4,0 (40)
11D	0,094	BA(41)/MMA(40)/GMA-(15)/AA(3,5)/AMA(0,5)	10,3 (103)
11E	0,087	BA(41)/MMA(40)/GMA-(15)/AA(3,5)/AMA(0,5)	5,6 (56)

#### Ejemplo 20

##### 50 *Fabricación de la membrana de ultrafiltración*

Una pieza de sustrato poroso de polisulfona, de 6,2 cm de diámetro con un tamaño nominal de poro de 0,1  $\mu\text{m}$  se mojó con una solución metanol/agua (1:1) y se montó en una celdilla de filtración (AMICON<sup>TM</sup> modelo 8200). La polisulfona puede adquirirse de Gelman Sciences, Inc. bajo el nombre comercial SUPOR<sup>TM</sup> 100. La polisulfona se lavó con 40 gramos de una solución metanol/agua (1:1), después de lo cual se filtraron a través del sustrato 50 ml de una solución alcohólica con 0,2 por ciento de sólidos (metanol/agua (1:1) de agente tensioactivo ARQUAD<sup>TM</sup> 2C-75 (Akzo Chemie America; McCook, IL)). La polisulfona se lavó abundantemente utilizando 200 ml de agua desionizada con 0,114 MPa (2 psig) de presión aplicada seguido por la aplicación de aproximadamente 4 ml de una solución metanol/agua (1:1) que se dejó permanecer sobre la superficie. Una muestra de látex 1D preparado en el ejemplo 1 se trató con resina cambiadora de iones (BIORAD<sup>TM</sup> AG 501-X8). El látex tratado se diluyó luego a 0,02

por ciento de sólidos. Cincuenta gramos de la muestra diluida se filtraron a través del sustrato con la adición de 0,114 MPa (2 psig) de presión al lado de alimentación de la celdilla de filtración. El material compuesto resultante se retiró de la celdilla de filtración y se dejó secar en las condiciones del ambiente. Se estimó que el revestimiento delgado de partículas de polímero tenía un espesor de 8 capas.

5 Se utilizó una celdilla AMICON<sup>TM</sup> TCF2 de flujo cruzado para examinar las características de retención de la membrana de material compuesto y el sustrato SUPOR<sup>TM</sup> 100. Se ajustó la tasa de flujo cruzado a 27 ml/min, y se utilizó una presión transmembrana de 0,135 MPa (5 psig). Tanto la membrana de material compuesto como el sustrato sin modificar se expusieron a una solución de dextrano al 0,01 por  
10 ciento que tenía pesos moleculares comprendidos entre 9.300 y 7.000.000 de daltons. El punto de corte de peso molecular (MWCO), definido como la masa correspondiente al 90 por ciento de retención de las moléculas de dextrano, se determinó mediante realización de cromatografía de exclusión de tamaños del producto permeado. El MWCO del material compuesto era 300.000 daltons, mientras que el del sustrato era mayor que 10<sup>6</sup> daltons.

15 Ejemplo 21

*Fabricación de la membrana de ultrafiltración: revestimientos múltiples*

20 Siguiendo el método de fabricación descrito en el ejemplo 20, se prepararon dos membranas utilizando el látex 11E indicado en la Tabla XI del ejemplo 19. Se calculó que el revestimiento depositado tenía un espesor de 8 capas. Se aplicó un segundo revestimiento más delgado (calculado como de 2 capas aproximadamente) de las mismas partículas a uno de los materiales compuestos por filtración a presión (0,114 MPa (2 psig)) del látex con 0,02 por ciento de sólidos. Después de cada revestimiento, se dejó  
25 secar la membrana de material compuesto en las condiciones del ambiente.

Las características de retención de estas dos membranas se compararon por filtración de una solución al 0,01 por ciento de dextranos (9.300-2.000.000 de daltons) a través de las membranas utilizando la celdilla AMICON<sup>TM</sup> TCF2 de flujo cruzado con una presión transmembrana de 0,135 MPa (5 psig) y  
30 una tasa de flujo cruzado de 27 ml/min. La Tabla XII compara los dos valores de MWCO obtenidos a partir de la concentración de dextranos en muestras de producto permeado recogidas durante el primer minuto de filtración.

35 Las micrografías electrónicas de las membranas 1 y 2 de la Tabla XII indicaron que el segundo revestimiento rellenaba los defectos presentes en el primer revestimiento, proporcionando una capa discriminante de partículas más uniformes.

TABLA XII

Membrana	Látex	Capas en el primer revestimiento	Capas en el segundo revestimiento	MWCO (daltons)
1	11E	8	0	>160.000
2	11E	8	2	32.000

50 Ejemplo 22

*Efecto del espesor de la vaina reactiva sobre la eficiencia de separación*

55 Se prepararon membranas con revestimiento múltiple, utilizando los látex indicados en la Tabla XI (11B, 11C y 11D), por el método de fabricación descrito en el ejemplo 21. Se calculó que el revestimiento de partículas inicial tenía un espesor de 8 capas, y el segundo revestimiento, más fino, tenía aproximadamente 2 capas.

60 Se filtró una solución al 0,004 por ciento de dextranos (9.300-100.000 daltons) a través de las membranas resultantes utilizando una celdilla agitada de extremo cerrado AMICON<sup>TM</sup> 8050, sin presión aplicada alguna. Los valores de MWCO obtenidos a partir de las muestras de producto permeado recogidas al cabo de 45 minutos en la filtración se muestran en la tabla XIII. Los valores de MWCO mayores que

## ES 2 128 576 T3

100.000 daltons pueden ser resultados estimados a partir de la naturaleza polidispersa de la muestra de dextrano de peso molecular 100.000.

Estos datos ilustran que el valor MWCO es función del espesor de la vaina reactiva, permitiendo el control fino de la discriminación de tamaños de estas membranas.

TABLA XIII

Membrana	Látex	Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	Espesor de vaina nm ( $\text{Å}$ )	MWCO (daltons) 45 minutos
1	11B	0,075	1,6 (16)	150.000
2	11C	0,081	4,0 (40)	140.000
3	11D	0,094	10,3 (103)	120.000

Ejemplo 23

*Membrana de material compuesto fabricada por estratificación de partículas de tamaños diferentes*

Se prepararon membranas con revestimientos múltiples, utilizando el látex 1G indicado en el ejemplo 1 y el látex 11E indicado en el ejemplo 19. El sustrato tenía un tamaño nominal de poro de  $0,2 \mu\text{m}$  y está disponible de Gelman Sciences, Inc. bajo el nombre comercial SUPOR<sup>TM</sup> 200. Un revestimiento (calculado como de 4,6 capas de espesor) de partículas de 0,59 micrómetros (látex 1G) se aplicó al sustrato de polisulfona como se describe en el ejemplo 20. La estructura del material compuesto resultante se estabilizó por polimerización de MMA inducida por rayos ultravioleta (véase el ejemplo 9). Se aplicó un segundo revestimiento (calculado como de 8 capas de espesor) de partículas de 0,087 micrómetros (látex 11E) al material compuesto por filtración a presión a  $0,114 \text{ MPa}$  (2 psig). Después de secar a la temperatura ambiente, se aplicó de la misma manera un tercer revestimiento (calculado como de 8 capas de espesor) de partículas de 0,087 micrómetros. La estructura resultante se dejó secar a la temperatura ambiente.

Se examinó la retención por filtración de una solución de dextrano al 0,004 por ciento (9.300-100.000 daltons) en las condiciones descritas en el ejemplo 22. Los valores para la masa de retención del 90 por ciento (MWCO) para muestras obtenidas al cabo de 1 y 45 minutos en la filtración se muestran en la entrada 1 de la Tabla XIV. Para comparación, se muestran en la entrada 2 de la Tabla XIV los datos obtenidos en las mismas condiciones para la membrana de 8+2 capas del ejemplo 22 fabricada con látex 11D. Las entradas 1 y 2 de la Tabla XVI muestran los flujos de producto permeado para estas dos membranas al cabo de 5 y 55 minutos en la filtración de la solución de dextrano.

Estos resultados ilustran de qué modo la estratificación de partículas que tienen diámetros diferentes puede permitir la creación de membranas de material compuesto sobre sustratos de poros mayores, dando como resultado un flujo incrementado, pero características de retención similares.

TABLA XIV

Membrana	Sustrato	Capas de partículas de $0,087 \mu\text{m}$	MWCO (daltons) 1 minuto	MWCO (daltons) 45 minutos
1	0,2	8 + 8	25.000	91.000
2	0,1	8 + 2	63.000	120.000

## ES 2 128 576 T3

### Ejemplo 24

#### *Efectos del espesor de revestimiento sobre la eficiencia de separación*

5 Se prepararon tres membranas con revestimientos múltiples utilizando el látex 1G indicado en el ejemplo 1 y el látex 11E indicado en la Tabla XI del ejemplo 19, de acuerdo con el método de fabricación descrito en el ejemplo 23. En cada caso, se aplicaron 4,6 capas de partículas de 0,59 micrómetros (látex 1G) y 8 capas de partículas de 0,087  $\mu\text{m}$  (látex 11E), y se estabilizaron sobre un sustrato de polisulfona de 0,2  $\mu\text{m}$  (SUPOR<sup>TM</sup> 200). Se aplicó un revestimiento adicional de 0, 4 u 8 capas de partículas de 0,087  
10 micrómetros por filtración a presión (0,114 MPa (2 psig)), y se dejó secar la estructura.

Las características de retención se examinaron como se describe en el ejemplo 22. Los valores de corte de peso molecular observados en estas condiciones para las muestras de producto permeado tomadas al cabo de 45 minutos en la filtración se presentan en la Tabla XV. El flujo de producto permeado para estas  
15 membranas durante la filtración de la solución de dextrano se presenta en la Tabla XVI como entradas 2 a 4.

Estos datos ilustran que tanto el valor de MWCO como el flujo se ven influenciados por el espesor de  
20 la capa.

TABLA XV

Membrana	Capas de partículas de 0,087 $\mu\text{m}$	MWCO (daltons) 45 minutos
1	8 + 0	110.000
2	8 + 4	100.000
3	8 + 8	92.000

TABLA XVI

Membrana	Sustrato	Capas de partículas de 0,087 $\mu\text{m}$	Flujo de producto permeado $\text{mL.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (GFD) 5 minutos	Flujo de producto permeado $\text{mL.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ (GFD) 55 minutos
1	0,1	8 + 2	0,19 (60,1)	0,18 (56,5)
2	0,2	8 + 8	0,33 (103,2)	0,29 (93,0)
3	0,2	8 + 4	0,41 (130,3)	0,37 (115,4)
4	0,2	8 + 0	0,56 (178,1)	0,48 (144,6)

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de una membrana porosa de material compuesto que comprende:
  - 5 a) depositar partículas polímeras esféricas discretas, obtenidas por polimerización en suspensión, dispersión o emulsión sobre la superficie de un sustrato poroso en uno o más pasos, con lo cual se obtiene un material compuesto con un sistema de partículas sobre el sustrato, teniendo las partículas una morfología con polímeros predominantemente polares o hidrófilos sobre la superficie; y
  - 10 b) utilizar la coalescencia térmica de las partículas o medios químicos para estabilizar el material compuesto a fin de obtener una membrana de material compuesto.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual las partículas de la dispersión comprenden uno o más polímeros.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el cual la membrana de material compuesto se estabiliza por recocido a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea de un polímero de las partículas.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual la membrana de material compuesto se estabiliza por tratamiento de las partículas con un monómero; un agente tensioactivo; o un material oligómero o polímero que contiene grupos funcionales susceptibles de sufrir reacción química.
- 25 5. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente: tratar el sustrato, las partículas, o ambos, por medios físicos o químicos a fin de promover la deposición de las partículas sobre la superficie del sustrato.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual el tamaño de poro de la membrana de material compuesto es igual a o mayor que  $0,0008 \mu\text{m}$  e igual a o menor que  $15,00 \mu\text{m}$ .
- 30 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual las partículas se depositan sobre el sustrato poroso y forman un sistema que tiene más de una capa.
8. El procedimiento de la reivindicación 7, en el cual el sistema está constituido por capas de partículas de tamaños diferentes.
- 35 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el cual las partículas en la capa más próxima a la superficie son mayores que las partículas en las capas subsiguientes.
- 40 10. El procedimiento de la reivindicación 7, en el cual las partículas son del mismo tamaño.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el cual las partículas tienen una superficie hidrófila.
- 45 12. Una membrana porosa de material compuesto que comprende un sistema estable, es decir, susceptible de permitir el paso de agua a presión en una modalidad de extremo cerrado o de flujo cruzado en cualquier dirección con pérdida mínima de partículas o variación mínima en la permeabilidad, constituido por más de una capa de partículas polímeras esféricas que han sufrido una coalescencia parcial, sobre la superficie de un sustrato poroso, teniendo las partículas una morfología con polímeros predominantemente polares o hidrófilos sobre la superficie.
- 50 13. La membrana de la reivindicación 12, en la cual el sistema está constituido por capas de partículas de tamaños diferentes.
14. La membrana de la reivindicación 13, en la cual las partículas en la capa más próxima a la superficie son mayores que las partículas en las capas subsiguientes.
- 55 15. La membrana de la reivindicación 12, en la cual las partículas son del mismo tamaño.

16. La membrana de la reivindicación 12, en la cual las partículas tienen una superficie hidrófila.

17. La membrana de la reivindicación 12, **caracterizada** por un tamaño de poro igual a o mayor que  $0,0008 \mu\text{m}$  e igual a o menor que  $15,00 \mu\text{m}$ .

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

---

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

55

60

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

---