



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 017**

51 Int. Cl.:
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04754252 .7**
96 Fecha de presentación : **02.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1635933**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.03.2006**

54 Título: **Materiales y procedimiento para procesar mezclas no acuosas.**

30 Prioridad: **02.06.2003 US 475280 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.06.2011

73 Titular/es: **GE Osmonics, Inc.**
5951 Clearwater Drive
Minnetonka, Minnesota 55343-8995, US

72 Inventor/es: **Kloos, Steven D.;**
Rudie, Brian y
Hodgins, Leonard T.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 361 017 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales y procedimientos para procesar mezclas no acuosas

Prioridad de la invención

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente provisional de EEUU nº de serie 60/475.280, presentada el 2 de junio, 2003.

Antecedentes de la invención

10 Las membranas semipermeables (por ejemplo, membranas de ósmosis inversa, de nanofiltración, de ultrafiltración y de microfiltración) tienen una larga historia de uso para separar componentes de una disolución. Estas membranas son un tipo de dispositivo de separación que es capaz de retener ciertas sustancias mientras que deja pasar otras. Los componentes del fluido de alimentación que pasa a través de la membrana son el "permeado" y los que no pasan a través de la membrana son el "retenido". En la práctica, el permeado, el retenido o ambos pueden representar un producto deseado y pueden utilizarse directamente o someterse a un posterior procesamiento.

15 Las membranas se han empleado con amplitud en una diversidad de aplicaciones con base acuosa, incluyendo la desalización de agua, el fraccionamiento de sales y la concentración de proteínas. En un grado más limitado, las membranas también se han empleado en aplicaciones con base no acuosa.

20 Una limitación en el uso de las membranas en separaciones no acuosas ha sido la necesidad de "acondicionar" la membrana antes de su uso. Generalmente, las membranas se preparan en entornos acuosos y se conservan con conservantes con base acuosa o secando en glicerina. Como resultado de la glicerina residual, las membranas generalmente no pueden humedecerse con disolventes no polares o con mezclas de alimentación no polares. Por consiguiente, a menudo resulta necesario acondicionar la membrana, por ejemplo, poniendo en contacto la membrana con un disolvente intermedio adecuado, antes de su uso en un proceso de separación no acuoso. Este procedimiento se ha empleado para convertir membranas humedecidas con agua a un estado que pueden ser utilizadas con miscelas de aceite de semillas basadas en hexanos y con hidrocarburos aromáticos y alifáticos. Véanse las publicaciones de solicitudes de patente internacional nº WO 0042138 y WO 0006526. Aunque esta técnica de acondicionamiento de membranas se ha empleado a escala comercial, este procedimiento es caro, requiere mucho tiempo y a menudo necesita el uso de compuestos orgánicos volátiles e inflamables.

30 Además, K.D. Vos y F.O. Burris, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1969, 8, 84-89, indican que el agua puede evaporarse de ciertas membranas específicas de ósmosis inversa de acetato de celulosa modificadas sin pérdida en las propiedades de desalinización o físicas empapando las membranas en un agente tensioactivo antes de secar. No se analizan las propiedades de las membranas secadas en medios no acuosos.

Sin embargo, a pesar de los anteriores informes, en la actualidad no existe ningún procedimiento sencillo, seguro y barato para conservar una membrana para su uso en aplicaciones no acuosas.

35 El documento US 5496637 divulga un procedimiento para fabricar una membrana de plasmáfesis microporosa que tiene un agente de afinidad inmovilizado. El agente de afinidad inmovilizado es poli(ácido acrílico) unido directamente y/o a través de una interacción con sílice y/o cloruro de calcio a una membrana de polisulfona de fibras huecas microporosa que se ha secado en presencia de un tensioactivo no iónico.

Sumario de la invención

40 Se ha descubierto que ciertos tensioactivos, cuando se emplean como agentes secantes, son capaces de proporcionar una membrana secada que puede humedecerse en disolventes no acuosos (por ejemplo, hexano). También se ha descubierto que dichas membranas tratadas con tensioactivos generalmente pueden humedecerse en agua. Por consiguiente, la invención proporciona un procedimiento sencillo, barato y fiable para secar matrices porosas, incluyendo membranas de separación, para proporcionar matrices secas que pueden rehumerarse en una diversidad de entornos acuosos y no acuosos. Diversos aspectos de la invención se indican en las reivindicaciones. En una realización, la invención proporciona una membrana polimérica semipermeable seca que puede humedecerse en un líquido no acuoso, que comprende una matriz porosa que se ha secado en presencia de un tensioactivo o que tiene un tensioactivo en o sobre la matriz, con la condición de que la matriz porosa no sea una membrana de ósmosis inversa de acetato de celulosa, en la que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico o un tensioactivo anfótero, y en la que la membrana tienen un tamaño de poro menor que 0,05 micrómetros, y en la que la membrana semipermeable seca puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 50 dinas/cm. En una realización, los tensioactivos se derivan de sustancias alimentarias comestibles y son especialmente útiles para la conservación de membranas para su uso en

aplicaciones alimentarias, para bebidas y farmacéuticas.

La invención también proporciona un procedimiento para preparar una membrana semipermeable secada que puede humedecerse en disolventes no acuosos, que comprende secar una membrana semipermeable húmeda en presencia de un tensioactivo, y secar para proporcionar la membrana semipermeable secada, con la condición de que la membrana semipermeable húmeda no sea una membrana de ósmosis inversa de acetato de celulosa, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico o un tensioactivo anfótero, y en el que la membrana tienen un tamaño de poro menor que 0,05 micrómetros, y en el que la membrana semipermeable seca puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 50 dinas/cm.

La invención también proporciona un procedimiento para fraccionar una mezcla no acuosa, que comprende poner en contacto la mezcla con una membrana semipermeable que se ha secado en presencia de un tensioactivo, o que tiene un tensioactivo en o sobre la membrana, para proporcionar un permeado que pasa a través de la membrana y un retenido que no pasa a través de la membrana, en el que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico o un tensioactivo anfótero, y en el que la membrana tienen un tamaño de poro menor que 0,05 micrómetros, y con la condición de que la membrana semipermeable húmeda no sea una membrana de ósmosis inversa de acetato de celulosa, y en el que la membrana semipermeable seca puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 50 dinas/cm.

Descripción detallada de la invención

Los valores específicos y preferidos para los términos, los intervalos, etc., identificados en la presente son sólo ilustrativos y no excluyen otros valores definidos u otros valores identificados en la presente.

Términos y expresiones

La expresión “matriz porosa” incluye membranas, tales como membranas de ósmosis inversa, de nanofiltración, de ultrafiltración y de microfiltración, así como esferas porosas, medios de cromatografía, papel, medios de filtración y similares. La invención proporciona una diversidad de matrices porosas que se han secado en presencia de un tensioactivo o que comprenden un tensioactivo. Estas matrices pueden utilizarse directamente en entornos no acuosos sin acondicionamiento. La matriz porosa no es una membrana de ósmosis inversa de acetato de celulosa.

“Humedecer” es un término muy conocido que se refiere a un procedimiento en el que un fluido se extiende sobre la superficie externa de un material no poroso y sobre las superficies externas e internas de un material poroso o semiporoso.

Tensioactivos

El significado del término “tensioactivo” es muy conocido. Por ejemplo, véase Kirk-Othmer, Concise Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons, Nueva York, 1985, 1142-1146. El término incluye tensioactivos no iónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros.

Los tensioactivos no iónicos incluyen compuestos en los que la hidrofiliidad se proporciona generalmente mediante enlaces de hidrógeno con moléculas de agua, tales como tensioactivos de polioxietileno (etoxilados), ésteres de ácidos carboxílicos, amidas carboxílicas, copolímeros en bloque de poli(óxido de alquileo), poli(alcohol vinílico) oligomérico, azúcares sencillos, polisacáridos, conjugados de glicerol y ácidos grasos (tales como mono- y diglicéridos), conjugados de ácidos grasos y azúcares en forma de ésteres de azúcares de ácidos grasos (tales como monolaurato de sacarosa, monooleato de sacarosa, monooleato de sorbitol, alquilpoliglicósidos), y éteres sencillos. Muchos tensioactivos no iónicos tienen la ventaja de ser comestibles. Por tanto, son útiles en aplicaciones alimentarias y para fármacos. Los ejemplos específicos de tensioactivos no iónicos incluyen monoestearato de glicerol, monooleato de glicerol, estearato de sacarosa, monooleato de dietilenglicol, ácido laurico POE(9) (polioxietileno), y monoestearato de POE(40). El término tensioactivo no incluye al glicerol.

Los tensioactivos catiónicos generalmente tienen un resto químico de baja energía (por ejemplo, un resto hidrófobo) y un resto polar que es catiónico o que es capaz de formar un catión. Los ejemplos de tensioactivos catiónicos incluyen aminas, 2-alqui-1-(2-hidroxietil)-2-imidazolin y sales de amonio cuaternario.

Los tensioactivos anfóteros incluyen compuestos que tiene grupos solubilizantes ácidos y básicos, tales como derivados de imidazolinio y fosfatidilcolinas (es decir, lecitinas).

Tal como se emplea en la presente, el término tensioactivo excluye los tensioactivos aniónicos. Los tensioactivos aniónicos generalmente tienen un resto químico de baja energía (por ejemplo, un resto hidrófobo) y un resto polar que es aniónico o que es capaz de formar un anión. El término incluye carboxilatos (RCOO⁻, en la que R es generalmente una cadena hidrocarbonada C₉-C₂₁, lineal o ramificada, saturada o insaturada), hidrolizados de

proteínas aciladas, sulfonatos, sulfatos, productos sulfatados, fosfatidas, y ésteres fosfato. Los ejemplos específicos de tensioactivos aniónicos incluyen sales de palmitato (por ejemplo, palmitato de sodio) y laurilsulfato de sodio.

En una realización específica de la invención, el tensioactivo se deriva de un producto animal.

En una realización específica de la invención, el tensioactivo se deriva de un producto vegetal.

5 En una realización específica de la invención, el tensioactivo es un tensioactivo catiónico.

En una realización específica de la invención, el tensioactivo es un tensioactivo no iónico.

En una realización específica de la invención, el tensioactivo es un tensioactivo anfótero.

En una realización específica de la invención, el tensioactivo es una fosfatida.

En una realización específica de la invención, el tensioactivo es una fosfatidilcolina.

10 En una realización específica de la invención, el tensioactivo es Tergitol 15-S-7.

Mezcla no acuosa

La expresión “no acuoso” incluye: 1) un líquido capaz de ser totalmente miscible con hexano en una proporción 50:50 a 25 °C; 2) un líquido que contiene menos del 50% de agua; y 3) un líquido que contiene más del 10% de una sustancia orgánica.

15 En una realización específica, la mezcla no acuosa puede ser cualquier mezcla de aceite vegetal que contenga fosfolípidos. La miscelas de aceite vegetal en general comprende un disolvente y un aceite vegetal bruto. La mezcla de aceite vegetal se obtiene en general mediante extracción con disolventes de semillas vegetales. Las técnicas para la extracción con disolventes de semillas vegetales son muy conocidas y se describen, por ejemplo, en Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 5ª edición, editado por Y.H. Hui, Nueva York, Wiley, 1996, y en Handbook of Soy Oil Processing and Utilization, St. Louis, Mo., American Soybean Association, Champaign, Ill, American Oil Chemists' Society, cuyas descripciones se incorporan en la presente por referencia. Generalmente, las semillas vegetales adecuadas para su uso en la presente invención incluyen soja, maíz, cacahuete, aceitunas, lino, colza, girasol, cártamo, algodón y uva.

25 En el procedimiento puede utilizarse cualquier disolvente adecuado. Los ejemplos de disolventes utilizados en el procedimiento incluyen hidrocarburos inertes, tales como alcanos, alcoholes, cicloalcanos, e hidrocarburos aromáticos sencillos, por ejemplo benceno y sus homólogos que contienen sustituyentes alquilo que tienen hasta cuatro átomos de carbono, tolueno, y xilenos. Los disolventes de alcano y de alcohol pueden ser lineales o ramificados. Los ejemplos de alcanos y alcoholes de cadenal lineal o ramificada incluyen hexano, tal como n-hexano e isohexano, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, y sus mezclas. La cantidad de disolvente presente en la mezcla de aceite vegetal puede variar dependiendo del diseño de extracción con disolventes concreto utilizado. En general, se espera que la mezcla de aceite vegetal incluya una cantidad de disolvente de aproximadamente 45% en peso (% en peso) a aproximadamente 90% en peso. En una realización específica, la mezcla de aceite vegetal incluirá una cantidad de disolvente de aproximadamente 50% en peso a aproximadamente 85% en peso.

35 En una realización específica de la invención, la mezcla fluida no acuosa es una mezcla de aceite vegetal.

En otra realización específica de la invención, la mezcla fluida no acuosa es una mezcla de aceite.

En otra realización específica de la invención, la mezcla fluida no acuosa comprende una mezcla de aceite vegetal.

En otra realización específica de la invención, la mezcla fluida no acuosa comprende una mezcla de aceite.

En otra realización específica de la invención, la mezcla fluida no acuosa no es una mezcla de aceite vegetal.

40 En otra realización específica de la invención, la mezcla fluida no acuosa no es una mezcla de aceite.

En otra realización específica de la invención, la mezcla fluida no acuosa no comprende una mezcla de aceite vegetal.

En otra realización específica de la invención, la mezcla fluida no acuosa no comprende una mezcla de aceite.

Membranas semipermeables

La expresión “membrana semipermeable” incluye cualquier material semipermeable que pueda utilizarse para separar componentes de un fluido de alimentación en un permeado que pasa a través del material y un retenido que es rechazado o retenido por el material. Por ejemplo, el material semipermeable puede comprender polímeros orgánicos, copolímeros orgánicos, mezclas de polímeros orgánicos, o polímeros orgánicos mezclados con inorgánicos. Los polímeros orgánicos adecuados incluyen polisulfonas; poliestirenos, incluyendo copolímeros que contienen estireno, tales como copolímeros de acrilonitrilo-estireno, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de estireno-haluro de vinilbencilo; policarbonatos; polímeros celulósicos, tales como butirato-acetato de celulosa, propionato de celulosa, etilcelulosa, metilcelulosa, nitrocelulosa, etc.; poliamidas y poliimidias, incluyendo aril poliamidas y aril poliimidias; poliésteres; poli(óxidos de arileno), tales como poli(óxido de fenileno) y poli(óxido de xileno); poli(diisocianato de esteramida); poliuretanos; poliésteres (incluyendo poliariatos), tales como poli(tereftalato de etileno), poli(metacrilatos de alquilo), poli(acrilatos de alquilo), poli(tereftalato de fenileno), etc.; polisulfuros; polímeros de monómeros que tienen una insaturación alfa-olefínica diferente de la mencionada anteriormente, tal como polietileno, polipropileno, polibuten-1, poli(4-metilpenten-1), polivinilos, por ejemplo poli(cloruro de vinilo), poli(fluoruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), poli(fluoruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), poli(ésteres vinílicos), tales como poli(acetato de vinilo) y poli(propionato de vinilo), polivinilpiridinas, polivinilpirrolidonas, poli(éteres vinílicos), polivinilcetonas, poli(aldehídos de vinilo), tales como poli(vinil formal) y poli(vinil butiral), polivinilamidas, polivinilaminas, poliviniluretanos, polivinilureas, poli(fosfatos de vinilo), y poli(sulfatos de vinilo); polialilos; polibenzobenzimidazol; polihidrazidas; polioxadiazoles; politriazoles; polibenzimidazol; policarbodiimidias; polifosfazinas; etc., e interpolímeros, incluyendo interpolímeros en bloque que contienen unidades repetidas de los anteriores, tales como terpolímeros de acrilonitrilo-bromuro de vinilo-sal de sodio de para-sulfofenilmetalil éteres; e injertos y mezclas que contengan cualquiera de los anteriores. Estos polímeros orgánicos pueden estar opcionalmente sustituidos, por ejemplo, con halógenos, tales como flúor, cloro y bromo; grupos hidroxilo; grupos alquilo inferior; grupos alcoxi inferior; arilo monocíclico; grupos acilo inferior y similares.

Las membranas semipermeables también pueden incluir versiones modificadas de polímeros orgánicos. Por ejemplo, los polímeros orgánicos pueden tener la superficie modificada, la superficie tratada, pueden estar reticulados o modificados de otra forma tras la formación del polímero, para proporcionar otros materiales semipermeables que puedan incluirse en las membranas semipermeables. Por ejemplo, véanse las patentes de EEUU 4.584.103, 4.906.379, 4.477.634, 4.265.959, y 4.147.745, para ejemplos de polímeros orgánicos modificados.

En una realización preferida, la membrana semipermeable comprende un polímero modificado tal como, por ejemplo, una polisulfona, poliéter sulfona, polimida, poliamida, poli(acrilonitrilo), policarbonato, o poli(fluoruro de vinilideno). Las membranas que comprenden dichos polímeros generalmente son estables a mayores temperaturas que otras membranas, tales como las membranas que contienen acetato de celulosa. En una realización más preferida, la membrana semipermeable comprende una polisulfona, poliéter sulfona, polimida, poliamida, poli(acrilonitrilo), policarbonato, o poli(fluoruro de vinilideno) aromáticos. De nuevo, dichos polímeros aromáticos generalmente se prefieren debido a su estabilidad y, en particular, debido a su termoestabilidad.

En otra realización, la membrana semipermeable comprende una polisulfona, una poliéter sulfona, poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poli(acrilonitrilo), policarbonato, celulosa, acetato de celulosa, poliimida, poliaramida, nailon, poliamida, polisulfonamida, o una poliariilcetona, o un copolímero o versiones modificadas de dichos materiales.

La membrana semipermeable no es una membrana de ósmosis inversa de acetato de celulosa.

Las membranas de microfiltración son aquellas membranas con poros con un diámetro mayor que aproximadamente 0,1 micrómetros. La limitación superior del tamaño de poro de las membranas de microfiltración no está bien definida pero puede considerarse que es de aproximadamente 10 micrómetros. En general, los materiales con un tamaño de poro mayor que aproximadamente 10 micrómetros no se denominan membranas. Las membranas de microfiltración se emplean habitualmente para retener partículas pequeñas y microbios. Generalmente, estas membranas permean componentes más pequeños, tales como sales sencillas y materiales orgánicos disueltos que tienen un peso molecular menor que aproximadamente 1.000.000 gramos por mol. Las membranas de microfiltración habitualmente poseen la mayor permeabilidad acuosa de las cuatro clases de membranas debido a su gran diámetro de los poros, así como a su alta densidad de poros típica. La permeabilidad al agua pura (valor A) de estas membranas normalmente es mayor que aproximadamente 5.000. Las unidades del valor A son 10^{-5} cm^3 de permeado por cm^2 de área de membrana por segundo de tiempo de ensayo por atmósfera de presión impulsora. Las membranas de ultrafiltración generalmente se caracterizan por unos tamaños de poro de aproximadamente 0,1 micrómetros a aproximadamente 1 nanómetro.

Las membranas de ultrafiltración normalmente se clasifican según su capacidad para retener componentes de un tamaño especificado disueltos en una disolución. Esto se denomina límite de exclusión molecular (LEM), y el perfil de LEM de una membrana puede determinarse utilizando el procedimiento ASTM E1343-90. Las membranas de ultrafiltración se emplean normalmente para retener proteínas, almidones, y otros materiales disueltos relativamente grandes, mientras que permean las sales sencillas y los compuestos orgánicos disueltos más pequeños. La permeabilidad acuosa de las membranas de ultrafiltración habitualmente está en el intervalo de aproximadamente $A = 100$ a aproximadamente $A = 5000$.

Las membranas de nanofiltración generalmente se definen como membranas que poseen la capacidad de fraccionar compuestos pequeños (es decir, los que tienen un peso molecular menor que 1000). Los compuestos pequeños a menudo son sales, y las membranas de nanofiltración se emplean habitualmente para permear iones monovalentes, mientras que retienen iones divalentes. Las membranas de nanofiltración generalmente poseen grupos ionizados o ionizables.

Aunque no se pretenda limitación alguna por la teoría, se cree que los nanofiltros pueden afectar a la separación de los materiales iónicos a través de un mecanismo de interacción basado en la carga. Las membranas de nanofiltración también pueden utilizarse para separar compuestos orgánicos no cargados, a veces en disolventes distintos del agua. La permeabilidad acuosa de las membranas de nanofiltración habitualmente está en el intervalo de aproximadamente $A = 5$ a aproximadamente $A = 50$.

Las membranas de ósmosis inversa pueden retener todos los componentes que no sean el disolvente permeante. Al igual que las membranas de nanofiltración, las membranas de ósmosis inversa pueden contener ciertos grupos funcionales iónicos. Las membranas de ósmosis inversa se emplean habitualmente para eliminar las sales del agua y para concentrar compuestos orgánicos pequeños. La permeabilidad acuosa de las membranas de ósmosis inversa normalmente está en el intervalo de aproximadamente $A = 5$ a aproximadamente $A = 20$.

Aunque los mecanismos que gobiernan la actuación de la membrana no están definidos con exactitud, se han postulado algunas teorías básicas. Un buen informe acerca de algunas de las teorías del transporte de membranas pueden encontrarse en J.G. Wijmans, R.W. Baker, *Journal of Membrane Science*, 1995, 107, 1-21.

Además, las membranas semipermeables también pueden clasificarse según su estructura. Los ejemplos son membranas simétricas, asimétricas y compuestas. Las membranas simétricas se caracterizan porque tienen una estructura de poros homogénea a través del material de membrana. Los ejemplos de membranas simétricas incluyen algunas membranas de microfiltración, muchas membranas cerámicas, y membranas microporosas con surcos grabados.

Las membranas asimétricas se caracterizan por una estructura de poros heterogénea a través del material de membrana. Estas membranas normalmente poseen una capa de "piel" fina que tiene una estructura de poros más pequeños que el material subyacente. Muchas membranas de ultrafiltración disponibles en el mercado poseen una estructura asimétrica.

Las membranas de la invención tienen un tamaño de poro menor que 0,05 micrómetros. En otra realización específica, las membranas de la invención tienen un tamaño de poro de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 3 nanómetros. En otra realización específica, las membranas de la invención tienen un tamaño de poro de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 0,5 nanómetros. En otra realización específica, las membranas de la invención tienen un tamaño de poro de aproximadamente 20 nanómetros a aproximadamente 1 nanómetro.

La expresión "tamaño de poro" significa el diámetro de modo de los poros en el material.

Las "membranas compuestas" tienen al menos una película fina (matriz) extendida sobre un soporte poroso. La película fina habitualmente es un polímero con un espesor menor que aproximadamente 20 micrómetros, y a menudo menor que aproximadamente 1 micrómetro. El soporte poroso debe ser relativamente estable con respecto a la disolución de alimentación, la presión y la temperatura, y debe ser compatible con la película fina. El soporte poroso normalmente es una membrana de microfiltración o de ultrafiltración polimérica, tal como una polisulfona, poliéter sulfona, poli(fluoruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), cerámica, o vidrio poroso.

En una realización específica, la invención proporciona una matriz porosa que es una membrana semipermeable.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que es una membrana compuesta.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana compuesta que comprende una polisulfona, poliéter sulfona, poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poliacrilonitrilo, policarbonato, celulosa, acetato de

celulosa, poliimida, poliaramida, nailon, poliamida, polisulfonamida, poliarilcetona, o un copolímero o un polímero modificados de éstos.

5 En una realización específica, la invención proporciona una membrana compuesta que comprende una polisulfona, poliéter sulfona, poli(fluoruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poliacrilonitrilo, policarbonato, celulosa, poliimida, poliaramida, nailon, poliamida, polisulfonamida, poliarilcetona, o un copolímero o un polímero modificados de éstos.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana compuesta que no comprende una película de acetato de celulosa.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana compuesta que comprende una película de poliéter sulfona.

10 En una realización específica, la invención proporciona una membrana que es una membrana de ósmosis inversa, una membrana de nanofiltración, una membrana de ultrafiltración, o una membrana de microfiltración.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana que es una membrana de ultrafiltración.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana que es una membrana de nanofiltración.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana que es una membrana de ósmosis inversa.

15 En una realización específica, la invención proporciona una membrana compuesta que tiene un soporte poroso que es una membrana de ultrafiltración o de microfiltración.

20 En una realización específica, la invención proporciona una membrana compuesta que tiene un soporte poroso que es una membrana de ultrafiltración o de microfiltración, en la que la membrana de ultrafiltración o de microfiltración comprende una polisulfona, poliéter sulfona, poli(fluoruro de vinilideno), poli(cloruro de vinilo), cerámica, o vidrio poroso.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana compuesta que tiene un soporte poroso que es una membrana de ultrafiltración o de microfiltración, en la que la membrana de ultrafiltración o de microfiltración comprende una polisulfona, poliéter sulfona, poli(fluoruro de vinilideno), o poli(cloruro de vinilo).

25 En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un tamaño de poro menor que 0,05 micrómetros.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un tamaño de poro de 50 nanómetros a 1 nanómetro.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un tamaño de poro de 50 nanómetros a 0,5 nanómetros.

30 En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un tamaño de poro de 10 nanómetros a 1 nanómetro.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un valor de A menor que 10.000.

35 En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un valor de A menor que 5.000.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un valor de A menor que 2.000.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un valor de A menor que 500.

40 En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un valor de A menor que 30.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un límite de exclusión molecular menor que 1.000.000.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un límite de

exclusión molecular menor que 500.000.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un límite de exclusión molecular menor que 100.000.

5 En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un límite de exclusión molecular menor que 30.000.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un límite de exclusión molecular menor que 10.000.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que tiene un límite de exclusión molecular menor que 3.000.

10 En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 50 dinas/cm.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 40 dinas/cm.

15 En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 30 dinas/cm.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 25 dinas/cm.

En una realización específica, la invención proporciona una membrana semipermeable que puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 20 dinas/cm.

20 **Preparación general de matrices y membranas**

Las membranas pueden prepararse utilizando procedimientos que son conocidos en el campo, por ejemplo, como se describe en the Handbook of Industrial Membrane Technology, 1990, editado por Mark C. Porter, ISBN 0-8155-1205-8. Las membranas de la invención generalmente se ponen en contacto con un tensioactivo antes de secar. El tensioactivo puede estar presente en una disolución utilizada para formar la membrana o puede añadirse como parte de un procedimiento de postratamiento.

25 Cuando se añade un tensioactivo como postratamiento, la membrana puede ponerse en contacto con el tensioactivo a cualquier concentración y durante cualquier cantidad de tiempo adecuado para proporcionar una membrana que pueda humedecerse en un disolvente no acuoso. Generalmente, la membrana se pone en contacto con el tensioactivo durante un tiempo de hasta aproximadamente 2 horas (por ejemplo, durante aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 60 minutos) a una concentración de tensioactivo de aproximadamente 1% a su solubilidad acuosa. Sin embargo, pueden utilizarse unos tiempos de contacto mayores o diferentes concentraciones de tensioactivo.

35 La membrana puede secarse generalmente bajo cualquier condición adecuada para proporcionar una membrana que pueda utilizarse directamente en un disolvente no acuoso. Por ejemplo, las membranas pueden secarse utilizando un flujo de aire, una presión reducida, o una temperatura elevada, o cualquiera de sus combinaciones, con la condición de que la temperatura del procedimiento de secado no alcance un punto en el que la membrana se dañe significativamente. Con las membranas que son resistentes al menos a 120 °C, muchas membranas pueden secarse en una estufa de 90 °C a 120 °C durante aproximadamente dos a aproximadamente seis minutos.

Elementos enrollados en espiral

40 Un dispositivo habitual que utiliza membranas semipermeables (por ejemplo, membranas RO, NF y UF) es un elemento de membrana enrollado en espiral. Este elemento enrollado en espiral generalmente comprende una hoja, o una combinación de hojas, enrolladas alrededor de un tubo central con un material espaciador de alimentación. Estos elementos de membrana enrollados en espiral y los procedimientos para su preparación son muy conocidos. Por ejemplo, véase Bray (documento USP 3417870) y Lien (documento USP 4802982). La invención también proporciona un elemento de membrana enrollado en espiral que comprende una membrana semipermeable de la invención. Estos elementos son particularmente útiles para la separación (por ejemplo, la purificación) de corrientes de alimentación no acuosas.

Separaciones

En una realización específica, la invención proporciona un procedimiento para fraccionar una mezcla fluida no acuosa, que comprende poner en contacto la mezcla fluida con una membrana semipermeable de la invención para proporcionar un permeado que pasa a través de la membrana y un retenido que no pasa a través de la membrana.

5 En la práctica de dicho procedimiento, las membranas de la invención (por ejemplo, membranas que se han secado en presencia de un tensioactivo o que comprende un tensioactivo) pueden utilizarse directamente (por ejemplo, con poco o ningún acondicionamiento antes de ponerse en contacto con la mezcla no acuosa). Las membranas pueden utilizarse generalmente para fraccionar cualquier mezcla no acuosa.

10 En una realización de la invención, una miscela de aceite vegetal se hace pasar a través de una membrana semipermeable, produciendo un retenido que contiene fosfolípidos y un permeado reducido en fósforo. Si se desea, la miscela de aceite vegetal de la primera membrana semipermeable puede hacerse pasar a través de al menos otra membrana semipermeable. El permeado reducido en fósforo generalmente tiene menos de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 10 ppm de fósforo. El retenido que contiene fosfolípidos es un producto de lecitina fluido. Si se desea, el retenido que contiene fosfolípidos puede procesarse después para obtener un producto de lecitina desaceitado. Cuando la miscela de aceite vegetal contiene sólidos, tales como finos de harina obtenidos a partir de cáscaras de semillas, suciedad, arena y similares, la miscela de aceite vegetal puede prefiltrarse antes de hacer pasar la miscela de aceite vegetal a través de la membrana semipermeable del presente proceso para evitar obtener la membrana semipermeable.

20 El producto de lecitina según la invención puede utilizarse en cualquier otra aplicación cuando sea deseable. Por ejemplo, el producto de lecitina según la invención puede utilizarse como emulgente, tensioactivo, estabilizante, agente de liberación, agente humectante, agente dispersante, lubricante, agente de control de la viscosidad, agente de cristalización, agente suavizante, emoliente, agente antipolvo, e ingrediente con alto valor nutricional. Diversas aplicaciones en las que el producto de lecitina según la invención puede usarse incluyen aplicaciones alimentarias, aplicaciones para piensos, aplicaciones técnicas, aplicaciones cosméticas, aplicaciones farmacéuticas y nutracéuticas. Los ejemplos de aplicaciones alimentarias incluyen chocolate, derivados del chocolate, panadería, repostería, glaseados, productos lácteos, productos de quesería, productos de pasta, margarina, manteca, mezclas de grasas, emulsiones, aceites de pulverización, aliños, cacao instantáneo, leche, polvos de proteínas no lácteas, agentes de liberación, sopas, salsas, mayonesas, aliños, carnes, salsas de carne, carnes enlatadas, análogos cárnicos, mejoradores del pan, bebidas, bebidas energéticas, tentempiés, postres (tales como helados y barras), mejoradores de la comida, mejoradores del pan, gomas de mascar, colorantes, mezclas de aromas, mezclas de emulgentes, comida para bebés y antioxidantes. Los ejemplos de aplicaciones para piensos incluyen emulgentes y fuentes de alto valor nutricional en piensos, por ejemplo para peces, gambas, terneros (como sustitutivo de la leche), cerdos, cerdas, lechones, animales domésticos, visones y aves de corral. Los ejemplos de aplicaciones técnicas incluyen como agente dispersante, por ejemplo en pinturas, tintas, revestimientos, cintas magnéticas y discos, como agente suavizante, por ejemplo en cuero y materiales textiles, como emulgente, por ejemplo en protectores de cosechas y agroquímicos, en lubricantes, aceites, adhesivos, adsorbentes, floculantes, inhibidores de la corrosión, cerámicas, vidrios, detergentes, en el procesamiento de metales, papel, productos del petróleo, fotocopiadoras, fotografía, polímeros, gomas y materiales textiles. Los ejemplos de aplicaciones cosméticas incluyen como agente dispersante en barras de labios y barniz para uñas, y como emulgente/estabilizante en champús, cremas y lociones. Los ejemplos de aplicaciones farmacéuticas y/o nutracéuticas incluyen como fuente natural de fosfolípidos. Los ejemplos de fosfolípidos incluyen fosfatidilcolina y vitamina E.

45 El producto de lecitina según la invención puede utilizarse como material de partida para procedimientos y productos derivados, tales como lecitina desaceitada, fracciones de fosfolípidos, modificaciones enzimáticas, modificaciones químicas, y productos compuestos. Los ejemplos de modificaciones químicas incluyen hidroxilación, acetilación, interesterificación e hidrogenación. Los ejemplos de productos compuestos incluyen el uso sobre un vehículo y con emulgentes.

En una realización específica, la invención proporciona un procedimiento para tratar una miscela de aceite vegetal que comprende hacer pasar la miscela a través de una membrana que comprende una membrana semipermeable de la invención, para obtener un retenido y un permeado.

50 La invención se ilustrará a continuación mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

55 Se formó una membrana de poliéter sulfona mediante el procedimiento clásico de inversión de fase (por ejemplo, se utilizó un equipo de manipulación de redes que comprende una tolva dosificadora de cuchillo sobre rollo, y un tanque de coagulación y enjuagado para depositar una capa de una disolución de polímero sobre un material textil de soporte no tejido de poliéster a una velocidad de la red constante). Este material textil revestido después se

coaguló en un baño de agua pura y se enjuagó para eliminar los disolventes residuales.

5 La membrana resultante se evaluó en una célula agitada Amicon 8200, utilizando agua destilada para el flujo y dextranos para la determinación del LEM mediante un procedimiento adaptado a partir del procedimiento ASTM E1343-90. Los datos se muestran en la tabla 1. Esta membrana se empleó como "control húmedo" de los atributos de actuación de la membrana para su comparación con un secado con o sin diversos tensioactivos en disolución.

10 Las muestras de la membrana se cortaron del rollo de membrana maestro y se trataron con una disolución de Tergitol 15-S-7 (un tensioactivo no iónico, Union Carbide), etanol al 10%, y agua desionizada como se indica en la tabla 1. Las muestras de membrana se sumergieron en la disolución de secado durante 15-20 segundos, se escurrieron, se colocaron en una estufa a 100 °C durante 3 minutos, se retiraron y se dejaron en condiciones ambientales al menos 18 horas antes de ensayar. Las muestras secadas se ensayaron para el flujo y el LEM de la misma manera que la membrana húmeda control.

Tabla 1. Actuación frente a secado con agentes químicos especificados en disolución

% de Tergitol con etanol al 10%	Flujo de agua, l/mh a 206,84 kPa	LEM a rechazo de dextrano al 90%
Control húmedo	255	39.000-43.000
0%	4	no determinado
5%	20	no determinado
10%	163	30.000-40.000
15%	213	35.000-45.000

15 Se evaluó otro conjunto de muestras del anterior conjunto de membranas secadas con Tergitol 15-S-7 para la permeabilidad al hexano. Esto se realizó directamente con la membrana secada para las muestras secadas con Tergitol. Los resultados de la permeabilidad al hexano se muestran en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2. Permeabilidad de membranas secadas con Tergitol frente a un disolvente de hexano

% de Tergitol con etanol al 10%	Flujo de hexano, l/mh a 206,84 kPa
5%	88
10%	140
15%	158

Ejemplo 2

20 Se forma una membrana de poliéter sulfona mediante el procedimiento clásico de inversión de fase (por ejemplo, se utilizó un equipo de manipulación de redes que comprende una tolva dosificadora de cuchillo sobre rollo, y un tanque de coagulación y enjuagado para depositar una capa de una disolución de polímero sobre un material textil de soporte no tejido de poliéster a una velocidad de la red constante). Este material textil revestido después se coaguló en un baño de agua pura y se enjuagó para eliminar los disolventes residuales.

25 La membrana resultante se evaluó en una célula agitada Amicon 8200, utilizando agua destilada para el flujo y dextranos para la determinación del LEM mediante un procedimiento adaptado a partir del procedimiento ASTM E1343-90. Esta membrana se empleó como "control húmedo" de los atributos de actuación de la membrana para su comparación con un secado con o sin tensioactivos en disolución.

30 Las muestras de la membrana se cortaron del rollo de membrana maestro y se trataron con una disolución de un tensioactivo. Las muestras de membrana se sumergieron en la disolución de secado durante 15-20 segundos, se escurrieron, se colocaron en una estufa a 100 °C durante 3 minutos, se retiraron y se dejaron en condiciones ambientales al menos 18 horas antes de ensayar. Las muestras secadas se ensayaron para el flujo y el LEM de la misma manera que la membrana húmeda control como comparación.

Ejemplo 3

5 Una membrana preparada como se describe en el ejemplo 2 y tratada con un tensioactivo no iónico se ensayó en una aplicación de desengomado de miscela con base de hexano. La humectabilidad y la actuación de separación se compara con 1) una muestra de membrana control húmeda que se somete a un intercambio de disolvente (se acondiciona) en hexano (por ejemplo, mediante sucesivas inmersiones de 30 minutos en isopropanol, hexano/isopropanol 50/50, y hexano/aceite de soja 90/10); 2) una membrana similar que se seca sin la ayuda de un agente de secado; y 3) una membrana similar que se seca utilizando una técnica de secado con glicerina tradicional.

Ejemplo 4

10 Una membrana preparada como se describe en el ejemplo 2 y tratada con un tensioactivo catiónico se ensayó en una aplicación de desengomado de miscela con base de hexano. La humectabilidad y la actuación de separación se compara con 1) una muestra de membrana control húmeda que se somete a un intercambio de disolvente (se acondiciona) en hexano (por ejemplo, mediante sucesivas inmersiones de 30 minutos en isopropanol, hexano/isopropanol 50/50, y hexano/aceite de soja 90/10); 2) una membrana similar que se seca sin la ayuda de un agente de secado; y 3) una membrana similar que se seca utilizando una técnica de secado con glicerina tradicional.

Ejemplo 5

20 Una membrana preparada como se describe en el ejemplo 2 y tratada con un tensioactivo anfótero se ensayó en una aplicación de desengomado de miscela con base de hexano. La humectabilidad y la actuación de separación se compara con 1) una muestra de membrana control húmeda que se somete a un intercambio de disolvente (se acondiciona) en hexano (por ejemplo, mediante sucesivas inmersiones de 30 minutos en isopropanol, hexano/isopropanol 50/50, y hexano/aceite de soja 90/10); 2) una membrana similar que se seca sin la ayuda de un agente de secado; y 3) una membrana similar que se seca utilizando una técnica de secado con glicerina tradicional.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una membrana polimérica semipermeable seca que puede humedecerse en un líquido no acuoso, que comprende una matriz porosa que se ha secado en presencia de un tensioactivo o que tiene un tensioactivo en o sobre la matriz, con la condición de que la matriz porosa no sea una membrana de ósmosis inversa de acetato de celulosa, en la que el tensioactivo es un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico o un tensioactivo anfótero, y en la que la membrana tienen un tamaño de poro menor que 0,05 micrómetros, y en la que la membrana semipermeable seca puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 50 dinas/cm.
- 10 2.- La membrana semipermeable de la reivindicación 1, en la que la membrana semipermeable es una membrana compuesta.
- 3.- La membrana semipermeable de la reivindicación 2, en la que la membrana compuesta comprende una película de polisulfona, poliéter sulfona, poliimida, poliacrilonitrilo, policarbonato o poli(fluoruro de vinilideno).
- 4.- La membrana semipermeable de la reivindicación 1, que tiene un tamaño de poro de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 1 nanómetro.
- 15 5.- La membrana semipermeable de la reivindicación 1, en la que el tensioactivo es una fosfatida.
- 6.- La membrana semipermeable de la reivindicación 1, en la que el tensioactivo es fosfatidilcolina.
- 20 7.- Un procedimiento para preparar la membrana semipermeable seca de la reivindicación 1 que puede humedecerse en un líquido no acuoso, que comprende secar una membrana semipermeable húmeda en presencia de un tensioactivo para proporcionar la membrana semipermeable seca, con la condición de que la membrana semipermeable húmeda no sea una membrana de ósmosis inversa de acetato de celulosa, y en la que la membrana semipermeable seca puede humedecerse en un líquido que tiene una tensión superficial menor que 50 dinas/cm.
- 8.- Un procedimiento para fraccionar una mezcla no acuosa que comprende poner en contacto la mezcla con una membrana semipermeable según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, para proporcionar un permeado que pasa a través de la membrana y un retenido que no pasa a través de la membrana.
- 25 9.- El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el fluido no acuoso es una miscela de aceite.