

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 220**

51 Int. Cl.:

B01D 71/06 (2006.01)

B01D 71/70 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09781815 .7**

96 Fecha de presentación: **13.08.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2315626**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.05.2011**

54 Título: **Membranas porosas a base de copolímeros de organopolisiloxanos**

30 Prioridad:
22.08.2008 DE 102008041477

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2012

73 Titular/es:
**Wacker Chemie AG
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:
**HÖLZL, Manfred y
KIRSCHBAUM, Frauke**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

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).

ES 2 382 220 T3

DESCRIPCIÓN

Membranas porosas a base de copolímeros de organopolisiloxanos

El invento se refiere a unas membranas porosas a base de copolímeros de organopolisiloxanos y a su producción, así como a su uso para la separación de mezclas de sustancias.

5 La separación de mezclas de sustancias con ayuda de membranas ya es conocida desde hace mucho tiempo. La separación de las mezclas con membranas se efectúa en la mayor parte de los casos con un uso más eficiente de la energía que unos métodos habituales de separación, tales como p.ej. una destilación fraccionada o una adsorción química. La búsqueda de nuevas membranas con una duración más larga de la vida útil, con mejoradas selectividades, con mejores propiedades mecánicas, con una velocidad más alta de flujo de paso y con menores
10 costos, constituye en este contexto unos aspectos muy tenidos en cuenta de la actual investigación sobre las membranas.

Unas membranas porosas constituidas de una manera asimétrica para la separación de las más diferentes mezclas de sustancias, son conocidas en la bibliografía. Así, los documentos de patentes de los EE.UU. US3133137, US3133132 y US4744807 describen la producción y la utilización de membranas de acetato de celulosa constituidas
15 asimétricamente, que se producen de acuerdo con el proceso de inversión de fases. El proceso es designado asimismo como proceso de Loeb y Sourirajan. Las membranas así producidas tienen una subestructura porosa y una capa selectiva. La delgada capa de cubrimiento es responsable del rendimiento de separación, mientras que la subestructura porosa conduce a una estabilidad mecánica de las membranas. Este tipo de membranas encuentra utilización en instalaciones destinadas a la ósmosis inversa para la obtención de agua potable o respectivamente de
20 agua purísima a partir de agua marina o agua salobre. Otras membranas con esta estructura asimétrica porosa son asimismo conocidas. Así, en los documentos US3615024, de patente alemana DE3936997, US5290448 así como DE2318346 se describen unas membranas constituidas a base de polímeros de polisulfona, poli(éter-cetonas), poli(acrilonitrilo) y poliimida.

Dependiendo del modo de producción, se obtienen unas membranas muy porosas o más compactas. Unos usos
25 típicos de las membranas son en este caso la ósmosis inversa, la ultrafiltración, la nanofiltración, la microfiltración, la pervaporación y la separación de gases. Mediante los polímeros empleados, los polímeros son parcialmente hidrófilos. Esto tiene como consecuencia el hecho de que unas soluciones orgánicas, a causa de la mala mojadura, apenas se pueden separar.

La utilización de siliconas como material de las membranas es asimismo un estado de la técnica. Las siliconas son
30 unos polímeros del tipo de cauchos con un bajo punto de transición vítrea ($T_g < -50\text{ }^{\circ}\text{C}$) y con una alta proporción de volumen libre en la estructura polimérica. En el documento de patente británica GB1536432 y el documento US5733663 se describe la producción de membranas constituidas sobre la base de siliconas. Los usos descritos comprenden tanto la pervaporación así como también la separación de gases.

Unas membranas de siliconas muy delgadas, que propiamente serían necesarias para obtener un óptimo
35 comportamiento o rendimiento de las membranas, no son manipulables a causa de las insuficientes propiedades mecánicas. Con el fin de obtener la necesaria estabilidad mecánica de las siliconas, en el caso de las membranas descritas se trata siempre de unos sistemas de materiales compuestos con una estructura de múltiples capas, en parte muy complicada y costosa. En este contexto, la capa de silicona, selectiva para separación, es aplicada
40 siempre mediante unos métodos, tales como p.ej. la atomización o la aplicación de soluciones, sobre un sustrato de soporte poroso. La reticulación se efectúa en la mayor parte de los casos mediante una etapa adicional, p.ej. mediante una reticulación posterior con rayos electromagnéticos o mediante la adición de catalizadores.

Otro uso de las siliconas consiste en el cierre de sitios defectuosos en el caso de unas membranas, que se emplean
45 para la separación de gases. Las membranas descritas en el documento US4484935, constituidas sobre la base de una polisulfona, se sellan mediante una capa adicional constituida a base de una silicona, con el fin de cerrar pequeños sitios defectuosos.

La capa de silicona densa y compacta, que allí se ha descrito, se reticula mediante un tratamiento térmico.

50 También la utilización de copolímeros de organopolisiloxanos como membranas constituye un estado de la técnica. P.ej. en el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US2004/254325 y en el documento DE10326575 se reivindican la preparación y la utilización de copolímeros de organopolisiloxanos y poliureas elaborables en condiciones termoplásticas. No se describe allí para qué usos de las membranas se pueden utilizar las siliconas reivindicadas. Asimismo, no se describe tampoco la producción de membranas porosas. Tampoco se menciona en
55 ese documento de patente el empleo como una membrana para la separación de mezclas de un gas y un líquido, de un gas y un sólido, de un líquido y otro líquido, de un sólido y un líquido y de un sólido y otro sólido.

Junto a esto, en el documento de patente japonesa JP6277438 se reivindican también unos copolímeros de siliconas y poliimidas como un material para la producción de membranas compactas. Los usos allí expuestos tienen como meta la separación de gases.

En la bibliografía se conocen asimismo unas membranas porosas a base de copolímeros de siliconas y carbonatos (documento JP55225703) así como a base de copolímeros de siliconas y poliimidas (documento de solicitud de patente japonesa JP2008/86903). En el caso de ambos copolímeros, no obstante, la resistencia mecánica y la selectividad no son suficientes para un empleo a escala técnica. Además, en el caso de ambos copolímeros apenas se presentan interacciones físicas, lo cual disminuye grandemente la estabilidad térmica de la estructura de membrana porosa. Además de esto, los copolímeros de siliconas que allí se describen son muy frágiles, lo cual dificulta manifiestamente la producción de típicos módulos de rollos de membranas.

Además, es conocido que, en el caso de copolímeros de siliconas y carbonatos, la proporción de carbonato en el copolímero debe de ser muy alta, con el fin de conseguir unas útiles propiedades de formación de películas. Por lo tanto, las favorables permeabilidades de las siliconas se empeoran grandemente mediante el policarbonato manifiestamente más impermeable.

Los copolímeros de siliconas e imidas se distinguen, en el caso de la síntesis, por el hecho de que la etapa de imidización debe de llevarse a cabo a unas temperaturas, que están situadas manifiestamente por encima de 250 °C, lo cual es técnicamente costoso y hace que los copolímeros producidos sean caros. Además de esto, las poliimidas son manifiestamente peor solubles, lo cual es desfavorable para la producción de membranas porosas.

Esto restringe grandemente el empleo de ambos sistemas. Además de esto, la preparación de ambos copolímeros es muy costosa, lo cual es desfavorable para una conversión química a escala técnica.

Fundamentalmente, son apropiados para la producción de membranas porosas solamente los polímeros que disponen de una suficiente resistencia mecánica y de una bastante flexibilidad. Además de esto, los polímeros, en el caso de que la producción se lleve a cabo con ayuda del proceso de inversión de fases, deben de ser solubles en un disolvente conveniente, que ha de ser miscible con el medio del baño de inversión. Unos polímeros usuales, que se pueden elaborar de esta manera, son en este caso un acetato de celulosa, polisulfonas, poli(fluoruros de vinilideno), poli(éter-imidas) y poliamidas aromáticas.

Unas siliconas normales, a causa de sus propiedades, no son elaborables con ayuda del proceso de inversión de fases.

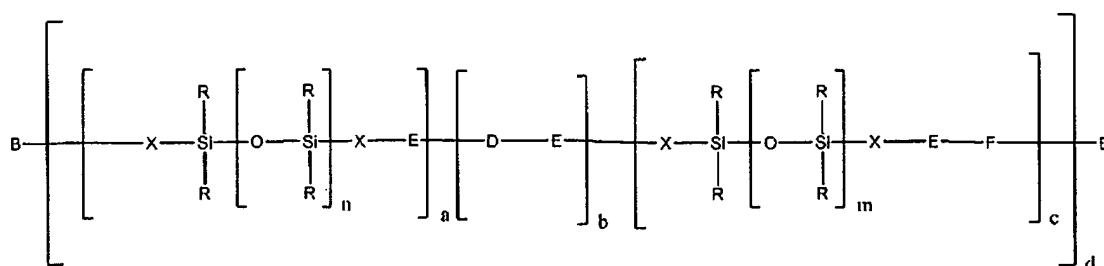
Unas membranas constituidas a base de siliconas se producen en todos los procedimientos descritos mediante un proceso de múltiples etapas, costoso y más caro. Junto a esto, la producción de unas capas de separación, compactas y muy delgadas, constituidas sobre la base de siliconas se puede realizar a escala técnica solamente con muchas dificultades. La producción de capas de siliconas porosas, selectivas para separación, no es posible con los métodos descritos en la bibliografía.

Por McGrath y colaboradores en *Advances in Polymer Science*, **1988**, volumen 86, páginas 1-70 se han descrito una serie de diferentes copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poluretano/poliamida/poli(oxalildiamina).

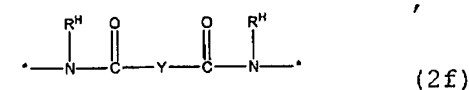
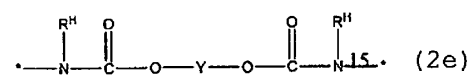
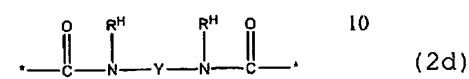
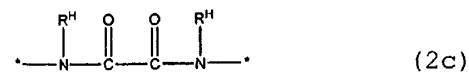
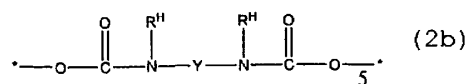
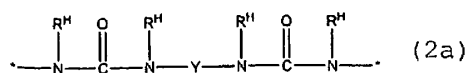
Además, por Sava y colaboradores en *Revue Roumaine de Chimie*, **2007**, volumen 52, páginas 127-133 se ha descrito la preparación de copolímeros de siliconas y poliamidas.

Subsistía la misión de producir unas membranas, que tengan las propiedades positivas de las membranas a base de copolímeros de siliconas, pero ya no posean las mencionadas desventajas de éstos.

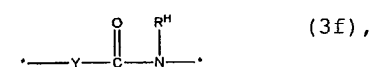
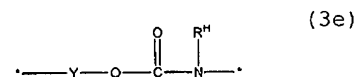
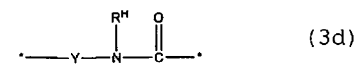
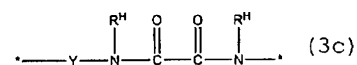
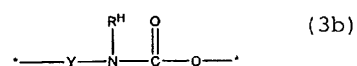
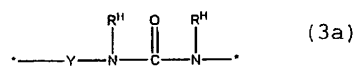
Son objeto del invento unas membranas porosas (M), que contienen copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poluretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1):



siendo escogido el elemento estructural **E** a partir de las fórmulas generales (2a - f)



siendo escogido el elemento estructural **F** a partir de las fórmulas generales (3a - f)



- 5 significando
R un radical hidrocarbilo univalente con 1 hasta 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido con flúor o cloro,

- R^H** hidrógeno, un radical hidrocarbilo univalente con 1 hasta 22 átomos de carbono, eventualmente sustituido con flúor o cloro,
- X** un radical alquileo con 1 hasta 20 átomos de carbono, en el que unas unidades de metileno no contiguas entre sí pueden ser reemplazadas por grupos -O-, o un radical arileno con 6 hasta 22 átomos de carbono,
- 5 **Y** un radical hidrocarbilo divalente con 1 hasta 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido con flúor o cloro,
- D** un radical alquileo con 1 hasta 700 átomos de carbono, eventualmente sustituido con flúor, cloro, un alquilo de C₁-C₆ o un éster de alquilo de C₁-C₆, en el que unas unidades de metileno no contiguas entre sí pueden ser reemplazadas por grupos -O-, -COO-, -OCO-, o -OCOO-, o un radical arileno con 6 hasta 24
- 10 **átomos de carbono,**
- B, B'** un grupo extremo reactivo o no reactivo, que está unido por enlaces covalentes con el polímero,
- m** un número entero de 1 hasta 4.000,
- n** un número entero de 1 hasta 4.000
- 15 **a** un número entero de por lo menos 1,
- b** un número entero de 0 hasta 40,
- c** un número entero de 0 hasta 30
- d** un número entero mayor que 0,
- con la condición de que por lo menos 10 % de los radicales **R^H** han de significar hidrógeno.

20 El invento se basa en el descubrimiento de que los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) son apropiados para la producción de membranas (M), en particular para la producción de membranas (M) constituidas asimétricamente, que presentan una estabilidad mecánica esencialmente mejor y un comportamiento de permeación esencialmente mejor que las correspondientes membranas no porosas, que se exponen en la bibliografía.

25 Mediante la elaboración de los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) con ayuda del proceso de inversión de fases es posible producir las membranas (M) de una manera sencilla y barata con una suficiente estabilidad mecánica y una alta velocidad de flujo de paso. Una alta estabilidad mecánica de las membranas (M), entre otras cosas frente a la presión de la mezcla de sustancias que se han de separar, es sin embargo imperativamente necesaria para un empleo a escala técnica de las membranas (M). En particular, en el caso del empleo de membranas en la ósmosis inversa, y en la ultra-, nano- y microfiltración así como en la separación de gases y en las instalaciones de pervaporación, se necesitan unas membranas, que puedan soportar unas cargas mecánicas muy altas.

35 Adicionalmente, las agrupaciones de amidas de los copolímeros, que están presentes en el polímero, procuran una reticulación física suficiente de las membranas (M) a través de puentes de hidrógeno después de la inversión de fases. La flexibilidad se conserva en tal caso. No se observó un posible colapso de las estructuras porosas después del proceso de inversión de fases, incluso a unas temperaturas más altas. En la mayor parte de los casos se hace superflua en tal contexto una costosa reticulación adicional. Además de esto, las agrupaciones de amidas de los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) modifican la difusión y la solubilidad de las moléculas que se han de separar, lo cual en la mayor parte de los casos conduce a un

40 mejoramiento de la selectividad de las membranas (M) en comparación con las de siliconas puras.

Las membranas (M) tienen frente a las membranas del estado de la técnica una velocidad de flujo de paso manifiestamente más alta y unas propiedades mecánicas manifiestamente mejoradas junto una cantidad empleada de material que permanece constante y una producción más sencilla.

45 Aunque las selectividades de las siliconas conocidas en la bibliografía aparecen como suficientes en algunos casos para la separación de mezclas de gases, los flujos o caudales de gases a través de las membranas, que se pueden conseguir, son demasiado pequeños, lo cual influye de manera grandemente negativa sobre su comportamiento o rendimiento global y por consiguiente obstaculiza grandemente también el empleo a escala técnica.

50 Además, la estructura porosa de las membranas (M) se puede hacer variar de una manera sencilla dentro de un amplio intervalo. Por consiguiente, se pueden realizar también unas aplicaciones de las membranas, tales como p.ej. una microfiltración o también una separación entre H₂O en forma de vapor y H₂O en estado líquido, que no se podían conseguir con las membranas constituidas a base de copolímeros de siliconas que se habían producido hasta ahora.

Asimismo, en comparación con la mayor parte de las membranas comerciales, se pueden separar con facilidad también unos medios hidrófobos.

60 Las membranas porosas (M) constituidas a base de copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) presentan por consiguiente en su conjunto, en comparación con las membranas constituidas a base de siliconas puras o de otros copolímeros de siliconas, un perfil de propiedades manifiestamente mejorado en lo que se refiere a propiedades muy importantes de las membranas.

Las membranas (M) se distinguen además por el hecho de que ellas presentan una excelente estabilidad en almacenamiento. Esto quiere decir que las membranas (M), después de un período de tiempo de almacenamiento de 4 meses, no presentan modificaciones significativas de ningún tipo en el rendimiento de separación.

5 De manera preferida, **R** significa un radical hidrocarbilo univalente, en particular un radical alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono, en particular no sustituido. Unos radicales **R** especialmente preferidos son metilo, etilo, vinilo y fenilo.

De manera preferida, **R^H** significa hidrógeno o un radical alquilo univalente con 1 hasta 6 átomos de carbono o un radical arilo con 6 hasta 22 átomos de carbono, en particular no sustituido. Unos radicales **R^H** especialmente preferidos son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo y fenilo.

10 De manera preferida, **X** significa un radical alquileo con 2 hasta 10, en particular con 3 hasta 6 átomos de carbono. De manera preferida, el radical alquileo **X** no está interrumpido.

De manera preferida, **Y** significa un radical hidrocarbilo con 3 hasta 13 átomos de carbono, que de manera preferida no está sustituido. De manera preferida, **Y** significa un radical aralquileo, alquilarilo, o alquileo lineal o cíclico.

15 De manera preferida, **D** significa un radical alquileo con por lo menos 2, en particular por lo menos 4 átomos de carbono y a lo sumo 12 átomos de carbono. Asimismo de manera preferida, **D** significa un radical poli(oxialquileo), en particular un radical poli(oxietileno) o un radical poli(oxipropileno) con por lo menos 20, en particular con por lo menos 100 átomos de carbono y a lo sumo con 800, en particular a lo sumo con 200 átomos de carbono. De manera preferida, el radical **D** no está sustituido.

20 **B** significa de manera preferida un radical orgánico u orgánico de silicio, funcional o no funcional. Por ejemplo, **B** significa un grupo organosililo, tal como por ejemplo un grupo alquilsililo, alcoxisililo u oximosililo, en particular con 1 hasta 4 átomos de carbono, tal como por ejemplo metoxi- o etoxisililo, un átomo de hidrógeno, un grupo acilo, que están unidos con el polímero a través de enlaces covalentes. **B** puede significar además un radical polimerizable por radicales o iónicamente, tal como por ejemplo un radical vinilo, acrilo, metacrilo, acrilamido o metacrilamido, o también un radical de epóxido, tal como por ejemplo un radical de óxido de propileno. Además, **B** puede significar un grupo alquilo eventualmente sustituido, que tiene de manera preferida de 1 hasta 20 átomos de carbono, un grupo arilo eventualmente sustituido, que tiene de manera preferida de 6 hasta 22 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo, que puede estar sustituido o sin sustituir. De una manera especialmente preferida, **B** es un grupo metoxisililo, un grupo etoxisililo, un hidrógeno, un grupo aminoalquilo o un grupo que contiene isocianato. Además, **B** puede significar un radical isocianato.

30 **B'** significa de manera preferida un radical orgánico u orgánico de silicio, funcional o no funcional. Por ejemplo **B'** significa un grupo organosililo, un hidrógeno, un grupo aminoalquilo, un grupo hidroxilo o un grupo NCO, que están unidos con el polímero a través de enlaces covalentes. **B'** puede significar además un radical polimerizable por radicales o iónicamente, tal como por ejemplo un radical vinilo, acrilo, metacrilo, acrilamido o metacrilamido, o también un radical de epóxido, tal como por ejemplo un radical de óxido de propileno. Además, **B'** puede significar un grupo alquilo eventualmente sustituido, que tiene de manera preferida de 1 hasta 20 átomos de carbono, un grupo arilo eventualmente sustituido, que tiene de manera preferida de 6 hasta 22 átomos de carbono o un grupo alquilarilo, que puede estar sustituido o sin sustituir. De manera especialmente preferida, **B'** es un grupo metoxisililo, un grupo etoxisililo, un hidrógeno, un grupo aminoalquilo o un grupo hidroxilo o un grupo que contiene isocianato.

40 **n** y **m** significan de manera preferida un número de por lo menos 3, de manera especialmente preferida de por lo menos 15, en particular de por lo menos 40 y de manera preferida de a lo sumo 800, de manera especialmente preferida de a lo sumo 400, en particular de a lo sumo 250.

De manera preferida **a** significa un número de a lo sumo 50.

Cuando **B** es distinto de 0, **b** significa de manera preferida un número de a lo sumo 50, en particular de a lo sumo 25.

45 **c** significa de manera preferida un número de a lo sumo 10, en particular de a lo sumo 5.

De manera preferida, por lo menos 30 %, de manera especialmente preferida por lo menos 60 % de los radicales **R^H** significan hidrógeno.

50 De manera preferida, las membranas porosas (M) se componen por lo menos en un 50%, de manera especialmente preferida por lo menos en un 80 %, en particular por lo menos en un 90 %, mejor en por lo menos un 95 % a base de copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1).

Es característico para las membranas que se producen con el proceso de inversión de fases, también designado como proceso de Loeb-Sourirajan, su constitución asimétrica con una delgada capa selectiva para separación y con una subestructura porosa que procura la estabilidad mecánica. Tales membranas son especialmente preferidas.

- 5 Es objeto del invento también un procedimiento para la producción de las membranas porosas (M) a partir de los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la precedente fórmula general (1) de acuerdo con el proceso de inversión de fases, en el cual a partir de una solución de un copolímero de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) en un disolvente (L) se produce una película y la película que contiene el disolvente (L) se pone en contacto con un medio de precipitación (F).

De manera preferida, a continuación los disolventes (L) y el medio de precipitación (F) se eliminan por evaporación.

- 10 Evidentemente, las membranas (M) se pueden producir también de otro modo distinto.

- La producción de las membranas (M) de acuerdo con el proceso de inversión de fases se efectúa de manera preferida en un procedimiento de una sola etapa. En tal caso, la película polimérica que contiene todavía disolventes (L) se sumerge en un baño de precipitación relleno con un medio de precipitación (F). El medio de precipitación (F) es de manera preferida un líquido, en el cual el polímero de la fórmula general (1) es soluble a lo sumo en un 2 % en peso a 20 °C. En una preferida forma de realización del invento, el disolvente (L) o la mezcla de disolventes (L), que se había utilizado para la producción de la solución de polímero, se disuelve en el medio de precipitación (F).
- 15

- En una forma de realización del invento, especialmente preferida, en el caso del medio de precipitación (F) se trata de agua desionizada. En otra forma preferida de realización del invento, en el caso del medio de precipitación (F) se trata de acetonitrilo.
- 20

Para la producción de las membranas (M) los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) se disuelven en un disolvente (L) orgánico o inorgánico o sus mezclas.

- 25 Unos disolventes orgánicos (L) preferidos son hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, anhídridos, ésteres, disolventes que contienen N y disolventes que contienen S.

- Ejemplos de hidrocarburos habituales son pentano, hexano, dimetilbutano, heptano, hex-1-eno, hexa-1,5-dieno, ciclohexano, trementina, benceno, isopropilbenceno, xileno, tolueno, naftaleno, así como tetrahidronaftaleno. Ejemplos de habituales hidrocarburos halogenados son fluoroforno, perfluoroheptano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1,1-tricloroetano, cloruro de pentilo, bromoformo, 1,2-dibromoetano, yoduro de metileno, fluorobenceno, clorobenceno así como 1,2-diclorobenceno. Ejemplos de éteres habituales son dietil-éter, butil-etil-éter, anisol, difenil-éter, óxido de etileno, tetrahidrofurano, furano así como 1,4-dioxano. Ejemplos de alcoholes habituales son metanol, etanol, propanol, butanol, octanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, etilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, propilenglicol, butilglicol, glicerol, fenol así como m-cresol. Ejemplos de aldehídos habituales son acetaldehído y butiraldehído. Ejemplos de cetonas habituales son acetona, diisobutil-cetona, butan-2-ona, ciclohexanona así como acetofenona. Ejemplos habituales de ácidos son ácido fórmico y ácido acético. Ejemplos habituales de anhídridos son el anhídrido de ácido acético y el anhídrido de ácido maleico. Ejemplos habituales de ésteres son el éster metílico de ácido acético, el éster etílico de ácido acético, el éster butílico de ácido acético, el éster fenílico de ácido acético, el triacetato de glicerol, el éster dietílico de ácido oxálico, el sebacato de dioctilo, el éster metílico de ácido benzoico, el éster dibutílico de ácido ftálico así como el éster tricresílico de ácido fosfórico.
- 30
- 35
- 40

- Ejemplos habituales de disolventes nitrogenados son nitrometano, nitrobenzeno, butironitrilo, acetonitrilo, benzonitrilo, malononitrilo, hexilamina, aminoetanol, N,N-dietilaminoetanol, anilina, piridina, N,N-dimetilanilina, N,N-dimetilformamida, N-metil-piperazina así como 3-hidroxipropionitrilo. Ejemplos habituales de disolventes sulfurados (L) son sulfuro de carbono, metanotiol, dimetil-sulfona, dimetil-sulfóxido así como tiofeno.
- 45

- Ejemplos habituales de disolventes inorgánicos son agua, amoníaco, hidrazina, dióxido de azufre, tetracloruro de silicio y tetracloruro de titanio.
- 50

- En una forma preferida de realización del invento, los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1) son disueltos en mezclas de disolventes (L). Unos ejemplos habituales de mezclas binarias de disolventes (L) son las de isopropanol y N-metil-piperazina, de isopropanol y aminoetanol, de isopropanol y N,N-dietil-aminoetanol, de isopropanol y dimetil-formamida, de isopropanol y tetrahidrofurano así como de isopropanol y dimetil-sulfóxido. Se prefieren en este contexto unas relaciones de mezclado de 5:1 hasta 1:5, es especialmente preferido el intervalo de 4:1 hasta 1:4 y es muy preferido el intervalo de 3:1 hasta 1:3.
- 55

En otra forma de realización del invento, especialmente preferida, los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1) son disueltos en mezclas terciarias de disolventes

- (L). Unos ejemplos habituales de mezclas terciarias de disolventes son las de isopropanol, N-metil-piperazina y aminoetanol, de isopropanol, N-metil-piperazina y dimetil-formamida, de isopropanol, N-metil-piperazina y tetrahidrofurano, de isopropanol, N-metil-piperazina y dimetil-sulfóxido, de isopropanol, aminoetanol y dimetil-formamida, de isopropanol, N-metil-piperazina y N,N-dietil-aminoetanol, de isopropanol, dimetil-formamida y N,N-dietil-aminoetanol, de isopropanol, aminoetanol y tetrahidrofurano, de isopropanol, aminoetanol y dimetil-sulfóxido así como de isopropanol, dimetil-formamida y dimetil-sulfóxido. Unas relaciones de mezcladura preferidas son en este contexto las de 3:1:1, 2:1:1, 1:1:1, 1:2:2 y 1:2:3.
- Los disolventes (L) preferidos para los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) se disuelven en este caso en el agente de precipitación (F) para la inversión de fases. Apropriados pares de disolventes (L) son los de agua e isopropanol, de agua y tetrahidrofurano, de agua y dimetil-formamida, de agua y N-metil-piperazina, de agua y dimetil-sulfóxido, de agua y aminoetanol, de agua y N,N-dietil-aminoetanol, así como las descritas mezclas binarias y terciarias de disolventes (L).
- En una forma de realización del invento, se dispone previamente el copolímero de la fórmula general (1) y a continuación de esto se añade el disolvente o respectivamente la mezcla de disolventes (L).
- En una forma preferida de realización del invento se dispone previamente el disolvente o respectivamente la mezcla de disolventes (L) y a continuación de esto se añade el copolímero de la fórmula general (1)
- En una forma especialmente preferida de realización, se dispone previamente el copolímero de la fórmula general (1), se mezcla con N-metil-piperazina y luego se disuelve totalmente con isopropanol.
- La concentración de la solución del polímero se encuentra en un intervalo de 5 a 60 % en peso, referida al peso del copolímero de la fórmula general (1). En una forma preferida de realización del invento, la concentración de la solución del polímero es de 10 a 40 % en peso. En una forma especialmente preferida de realización del invento, la concentración de la solución está situada en un intervalo de 15 a 30 % en peso.
- Los copolímeros de la fórmula general (1) son disueltos con métodos usuales, p.ej. los de agitación, sacudimiento o mezcladura. De modo especialmente preferido, los copolímeros se disuelven por sacudimiento en el disolvente (L) o respectivamente en la mezcla de disolventes (L).
- En otra forma preferida de realización del invento, la síntesis de los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1), que se utilizan para la producción de las membranas de acuerdo con el invento, se lleva a cabo en solución. Por consiguiente, se pueden emplear como disolventes ya los disolventes (L), que se necesitan para la producción de la membrana. En algunos casos, por lo tanto, se puede prescindir de un costoso aislamiento del polímero después de la síntesis. Esto disminuye el gasto para la preparación y producción y los copolímeros de la fórmula general (1) ya se presentan en estado disuelto.
- En el caso de que la solución de síntesis no tenga la concentración conveniente, un disolvente se puede añadir o separar por destilación. Además, naturalmente, se pueden añadir a esto disolventes o aditivos adicionales, después o durante la síntesis, al copolímero de la fórmula general (1) preparado en solución.
- Por calentamiento de las soluciones, el proceso de disolución se puede acelerar en parte de una manera considerable. Se prefieren unas temperaturas de 10 hasta 160 °C. Además, se prefiere el intervalo de temperaturas de 22 hasta 40 °C. Es especialmente preferida la preparación de la solución del polímero a la temperatura ambiente.
- Las soluciones se mezclan durante tanto tiempo hasta que resulte una solución homogénea del polímero, en la que el copolímero de la fórmula general (1) está totalmente disuelto. El período de tiempo para este proceso de disolución está situado p.ej. entre 5 min y 48 h. En una forma de realización preferida del invento, los copolímeros de la fórmula general (1) se disuelven en el intervalo entre 1 h y 24 h. En una forma de realización del invento, especialmente preferida, los copolímeros de la fórmula general (1) se disuelven totalmente en el disolvente en el transcurso de 2 h hasta 8 h.
- En una forma de realización del invento, a la solución del polímero se le añaden otros aditivos. Unos aditivos típicos son sales inorgánicas, y polímeros solubles en el medio de precipitación (F). Unas sales inorgánicas habituales son LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂ y CdCl₂. En una forma preferida de realización del invento, unos polímeros solubles en agua se añaden a la solución del polímero. Unos polímeros solubles en agua habituales son poli(etilen glicoles), poli(propilen glicoles), poli(propilen etilen glicoles), poli(vinil pirrolidinas), poli(alcoholes vinílicos) y poliestirenos sulfonados.
- Una gran parte de los aditivos se disuelve en el medio de precipitación (f) al realizar la inversión de fases y ya no está contenida en la membrana (M). Unos restos de los aditivos, que después de la producción quedan todavía en la membrana, pueden hacer que la membrana sea en conjunto más hidrófila.

En tal caso, se pueden incorporar conjuntamente también mezclas de diferentes aditivos en la solución del polímero. Así, en una forma de realización del invento, especialmente preferida, pueden añadirse a solución del polímero 2 % en peso de LiCl y 3 % en peso de una poli(vinil pirrolidina). Mediante los aditivos la membrana (M) se hace manifiestamente más porosa después del proceso de inversión de fases.

5 La concentración de los aditivos en la solución del polímero está entre 0,01 % en peso y hasta 50 % en peso. En una forma preferida de realización del invento, la concentración es de 0,1 % en peso hasta 15 % en peso. En una forma de realización del invento, especialmente preferida, la concentración de los aditivos es de 1 hasta 5 % en peso.

10 Las soluciones de los polímeros para la producción de las membranas (M) pueden contener además los aditivos y las adiciones que son usuales en formulaciones. Se habrían de mencionar en este contexto, entre otros, agentes coadyuvantes de la igualación, sustancias activas superficialmente, agentes mediadores de adhesión, agentes fotoprotectores tales como absorbentes de los rayos UV y/o agentes captadores de radicales, agentes de tixotropía así como otros materiales sólidos y de carga. Para la producción de los perfiles de propiedades de las membranas
15 (M) que en cada caso se desean, son preferidas tales adiciones.

En una forma preferida de realización del invento, las soluciones para la producción de las membranas (M) contienen fungicidas o bactericidas, tales como metil-isotiazolonas o benzo-isotiazolonas. Por consiguiente, se puede impedir la formación de deposiciones orgánicas junto a las membranas (M).

20 En una forma de realización del invento, asimismo preferida, las membranas porosas (M) contienen todavía una cierta proporción de partículas.

Las membranas porosas (M) rellenas con partículas constituidas a base de copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) se adecuan de manera especial para el empleo como membranas en instalaciones para la separación de agua a partir de sistemas de aire a presión.

25 Las partículas empleadas de manera preferente se distinguen por el hecho de que ellas tienen un tamaño medio de partículas, medido como diámetro medio de equivalencia hidrodinámica en forma del promedio Z mediante una espectroscopia de correlación de fotones, que es menor que 1.000 µm, de manera preferida de 100 µm hasta 10 µm y de manera especialmente preferida de 1 µm hasta 10 nm.

30 Las partículas pueden tener en este caso un gradiente de distribución en las membranas (M) o pueden estar distribuidas homogéneamente. En dependencia del uso, tanto una distribución homogénea como también una distribución irregular de las partículas puede repercutir ventajosamente en lo que se refiere a la estabilidad mecánica, a la permeabilidad a los gases y líquidos así como a la selección por tamaños.

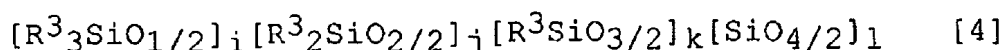
35 Las membranas (M) tienen, referido al peso total, de manera preferida un contenido de partículas de 0 - 90 % en peso, de manera preferida comprendido entre 0 - 40 % en peso, de manera especialmente entre 0 - 30 % y de manera muy especialmente preferida entre 0 - 20 % en peso.

En tal caso, las membranas (M) pueden contener un tipo de partículas o varios tipos diferentes de partículas, por ejemplo de dióxido de silicio así como de un aluminofosfato.

40 Como partículas se adecuan, por motivos de la manejabilidad técnica, unos óxidos con una proporción de enlaces covalentes en la unión entre un metal y oxígeno, de manera preferible óxidos del 3º grupo principal, tales como los óxidos de boro, aluminio, galio o indio, del 4º grupo principal, tales como dióxido de silicio, dióxido de germanio, óxido de estaño, dióxido de estaño, óxido de plomo, dióxido de plomo, o bien óxidos del 4º grupo secundario, tales como óxido de titanio, óxido de zirconio y óxido de hafnio. Otros ejemplos son los óxidos de níquel, cobalto, hierro, manganeso, cromo y vanadio.

45 Además, se adecuan unos metales con una superficie oxidada, unas zeolitas (una enumeración de apropiadas zeolitas se encuentra en la obra: Atlas of Zeolite Framework Types (Atlas de tipos de armazón de zeolita), 5ª edición, Ch. Baerlocher, W. M. Meier D. H. Olson, Amsterdam: Elsevier 2001), silicatos, aluminatos, aluminofosfatos, titanatos y silicatos de aluminio estratificados (p.ej. bentonitas, montmorillonitas, esmectitas, hectoritas), teniendo las partículas de manera preferida una superficie específica de por lo menos 0,1, de manera especialmente preferida de
50 por lo menos 10 m²/g y de a lo sumo 1.000, de manera especialmente preferida de a lo sumo 500 m²/g, (medida de acuerdo con el método BET según las normas DIN 66131 y 66132). Las partículas, que tienen de manera preferida un diámetro medio menor que 10 µm, de manera especialmente preferida menor que 1.000 nm, pueden presentarse en forma de conglomerados (definición según la norma DIN 53206) y de aglomerados (definición según la norma DIN 53206), que en dependencia de la carga de cizalladura exterior (p.ej. condicionado por las condiciones de
55 medición) pueden tener unos tamaños de 1 a 1.000 µm.

- Como las partículas, se prefiere especialmente un ácido silícico pirógeno, que se produce en una reacción ígnea (en llamas) a partir de compuestos orgánicos de silicio, p.ej. a partir de tetracloruro de silicio o metil-diclorosilano, o hidrogeno-triclorosilano o hidrógeno-metil-diclorosilano, u otros metil-clorosilanos o alquil-clorosilanos, también en mezcla con hidrocarburos, o en mezclas volatilizables o atomizables arbitrarias a base de compuestos orgánicos de silicio, tal como se han mencionado, y de hidrocarburos, p.ej. en una llama de hidrógeno y oxígeno, o también en una llama de monóxido de carbono y oxígeno. La producción del ácido silícico puede efectuarse en tal caso facultativamente con y sin adición de agua, por ejemplo en la etapa de la purificación; se prefiere ninguna adición de agua.
- Un ácido silícico o dióxido de silicio producido por vía pirógena es conocido por ejemplo a partir de la obra Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie (Enciclopedia de Ullmann de la química técnica) 4ª edición, tomo 21, página 464.
- El ácido silícico pirógeno tiene una superficie específica según BET, medida de acuerdo con las normas DIN EN ISO 9277 / DIN 66132, de 10 m²/g hasta 600 m²/g, de manera preferida de 50 m²/g hasta 400 m²/g.
- De manera preferida, el ácido silícico pirógeno tiene una densidad apisonada, medida de acuerdo con la norma DIN EN ISO 787-11 de 10 g/l hasta 500 g/l, de manera preferida de 20 g/l hasta 200 g/l y de manera especialmente preferida de 30 g/l hasta 100 g/l.
- De manera preferida, el ácido silícico pirógeno tiene una dimensión fractal de la superficie que de manera preferida es menor o igual que 2,3, de manera especialmente preferida es menor o igual que 2,1, y de manera particularmente preferida es de 1,95 a 2,05, estando definida en este contexto la dimensión fractal de la superficie D_s como:
- “La superficie A de las partículas es proporcional al radio R de las partículas multiplicado por D_s”
- De manera preferida, el ácido silícico, tiene una dimensión fractal de la masa D_m que de manera preferida es menor o igual que 2,8, de manera más preferida es menor o igual que 2,3, y de manera especialmente preferida es de 1,7 hasta 2,1, tal como se indica en la obra de F. Saint-Michel, F. Pignon y A. Magnin, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 267, 314. La dimensión fractal de la masa D_m se define en este caso como:
- “La masa M de las partículas es proporcional al radio R de las partículas multiplicado por D_m”.
- De manera preferida, el ácido silícico no modificado tiene una densidad de grupos silanol SiOH superficiales que es menor que 2,5 SiOH / nm², de manera preferida menor que 2,1 SiOH / nm² de manera preferida menor que 2 SiOH / nm², de manera especialmente preferida de 1,7 a 1,9 SiOH / nm² determinada de acuerdo con un método tal como se indica en G. W. Sears, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1981.
- Se pueden emplear unos ácidos silícicos producidos por vía química en húmedo o a una alta temperatura (> 1.000 °C). Son especialmente preferidos los ácidos silícicos producidos por vía pirógena. Se pueden emplear también ácidos silícicos hidrófobos, que proceden directamente desde el quemador en estado recientemente producido, o son almacenados de modo intermedio o ya envasados de un modo usual en el comercio.
- Se pueden emplear también óxidos metálicos o ácidos silícicos hidrofugados, p.ej. ácidos silícicos usuales en el comercio.
- Se pueden emplear mezclas de diferentes óxidos metálicos o ácidos silícicos, así, p.ej. mezclas de óxidos metálicos o ácidos silícicos con diferentes superficies según BET o mezclas de óxidos metálicos con diferentes grados de hidrofugación o sililación.
- En otra forma de realización preferida adicional del invento. se emplean como partículas unos óxidos de silicio o metálicos coloidales, que en general se presentan como una dispersión de las correspondientes partículas de óxidos que tienen un tamaño inferior al micrómetro, en un disolvente acuoso u orgánico. En este contexto, se pueden utilizar, entre otros, los óxidos de los metales aluminio, titanio, zirconio, tántalo, wolframio, hafnio y estaño o los correspondientes óxidos mixtos. Son especialmente preferidos los soles de sílice. Ejemplos de soles de sílice obtenibles comercialmente, que se adecuan para la producción de las partículas (PS), son los soles de sílice de las series de productos LUDOX® (de Grace Davison), Snowtex® (de Nissan Chemical), Klebosol® (de Clariant) y Levasil® (de H. C. Starck), o los soles de sílice que se pueden producir de acuerdo con el procedimiento de Stöber.
- En otra forma de realización preferida del invento se emplean como partículas unos organopolisiloxanos de la fórmula general [4]



los R^3 significan una función OH, un radical hidrocarbilo eventualmente sustituido con halógeno, hidroxilo, amino, epoxi, fosfonato, tiol, (met)acrilato, carbonato o también NCO, que tiene 1-18 átomos de carbono, pudiendo la cadena de carbonos estar interrumpida por grupos de oxígeno, azufre o de NR^3 , no contiguos,

los R^3 tienen los significados de R^H

5 i, j significan un valor de número entero mayor o igual que 0

k, l significan un valor de número entero mayor que 0,

con la condición de que la suma $i + j + k + l$ ha de ser mayor o igual que 3, en particular de por lo menos 10.

Las partículas empleadas pueden tener además de esto, con el fin de mejorar la compatibilidad con la matriz polimérica, todavía una funcionalización adicional en la superficie.

10 Los grupos funcionales habituales para la modificación de las partículas están cargados en este caso de modo neutro, aniónico, básico o iónico híbrido. Los compuestos empleados para la modificación, de manera preferida alcoxisilanos, tienen p.ej. grupos alquilo, arilo, amino, tiol, de ácido carboxílico, de ácido sulfónico, epoxi, fosfonato, (met)acrilato o isocianato.

15 Los compuestos empleados para la modificación de las partículas, se emplean en este contexto de manera preferida en una proporción mayor que 1 % en peso (referida a las partículas), de manera preferida mayor que 5 % en peso, de manera especialmente preferida mayor que 8 % en peso.

20 Para la producción de las membranas (M), las soluciones de polímeros que se han descrito son de manera preferida aplicadas sobre un sustrato o hiladas. Las soluciones de polímeros aplicadas sobre los sustratos se elaboran ulteriormente en este caso para formar membranas planas, mientras que las soluciones de polímeros hiladas se fabrican para formar membranas de fibras huecas.

En una forma de realización preferida del invento, las soluciones de polímeros se aplican con ayuda de una aplicación con rasqueta sobre un sustrato.

25 Se ha manifestado como especialmente ventajoso filtrar la solución del polímero, antes de la aplicación con rasqueta, con cartuchos de filtros convencionales. En el caso de esta etapa se eliminan partículas grandes, que pueden conducir a sitios defectuosos al realizar la producción de las membranas. La anchura de poros de los filtros es en este caso de manera preferida de 0,2 μm hasta 100 μm . Unas anchuras de poros preferidas están situadas entre 0,2 y 50 μm . Unas anchuras de poros especialmente preferidas están situadas entre 0,2 y 10 μm .

30 La altura de la película polimérica es influida en tal caso esencialmente por la altura de rendija de la rasqueta utilizada. La altura de rendija de la rasqueta es de manera preferida de por lo menos 1 μm , de manera especialmente preferida de por lo menos 20 μm , en particular de por lo menos 50 μm , y de manera preferida de a lo sumo 2.000 μm , de manera especialmente preferida de a lo sumo 500 μm , en particular de a lo sumo 300 μm . Con el fin de impedir un corrimiento o una igualación de la película de polímeros después de la aplicación con rasqueta, la altura de la rasqueta debería de ser ajustada no demasiado alta.

35 La anchura de la capa aplicada con rasqueta no está fundamentalmente limitada. Unas anchuras típicas están situadas en el intervalo de 5 cm a 2 m. En una forma preferida de realización del invento, la anchura de la rasqueta es de por lo menos 10 cm y de a lo sumo 1 m, en particular de a lo sumo 50 cm.

40 Otra posibilidad, de producir la película polimérica húmeda, consiste en el revestimiento de menisco de un sustrato conveniente con la solución de polímero. Otras posibilidades de producir las películas poliméricas incluyen todos los procedimientos usuales, p.ej. los de colada, atomización, impresión serigráfica, impresión por huecogrado y de rotación sobre disco (en inglés Spin-on-Disk).

El espesor de la película es ajustado mediante la viscosidad de la solución del polímero y mediante la velocidad de formación de película.

45 La velocidad de la aplicación debe de escogerse fundamentalmente de tal manera que la solución del polímero pueda todavía mojar al sustrato, de tal manera que durante la producción de la película no resulten trastornos de corrimiento o igualación de ningún tipo. Unas típicas velocidades son en este caso de manera preferida de por lo menos 1 cm/s, de manera especialmente preferida de por lo menos 1,5 cm/s, en particular de por lo menos 2,5 cm/s y de manera preferida de a lo sumo 1 m/s, de manera especialmente preferida de a lo sumo 0,5 m/s, en particular de a lo sumo 10 cm/s.

50 En una forma preferida de realización del invento, la aplicación tiene lugar a unas temperaturas situadas por encima de 20 °C. En una forma especialmente preferida de realización del invento, la aplicación tiene lugar en un intervalo de temperaturas de 25 a 50 °C.

Fundamentalmente, existen varias posibilidades de ajustar la temperatura. Tanto las soluciones de polímeros producidas como también los sustratos utilizados se pueden ajustar a esa temperatura. En algunos casos puede ser ventajoso calentar tanto la solución del polímero como también el sustrato hasta la temperatura deseada.

5 En una forma preferida de realización del invento, la solución del polímero es atemperada a 40 °C hasta 60 °C y es aplicada sobre el sustrato ajustado a 20 °C hasta 25 °C.

Como sustratos para la película polimérica descrita son apropiadas fundamentalmente todas las superficies lisas y planas. Como material para los sustratos son apropiados en especial metales, polímeros y vidrios.

Unos metales apropiados se componen en este contexto de titanio, hierro, cobre, aluminio y sus aleaciones.

10 Como sustratos se pueden emplear todos los polímeros elaborables para formar láminas o velos. Ejemplos de tales polímeros son poliamidas, poliimidas, poli(éter-imidas), policarbonatos, poli(bencimidazoles), poli(éter-sulfonas), poliésteres, polisulfonas, poli(tetrafluoroetilenos), poliuretanos, poli(cloruros de vinilo), poli(éter-glicoles), un poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(aril-éter-cetonas), un poli(acrilonitrilo), poli(metacrilatos de metilo), poli(óxidos de fenileno), policarbonatos, polietilenos, polipropilenos y sus posibles copolímeros.

Como sustratos de vidrio se pueden utilizar todos los vidrios habituales. Ejemplos de ellos son p.ej. vidrio cuarzoso, vidrio de plomo, vidrio de flotación o vidrio de cal y sosa.

20 Los materiales descritos pueden presentarse en tal caso en forma de planchas, láminas, redes tejidas y no tejidas así como en forma de velos. En el caso de la producción de las membranas sobre redes tejidas o no tejidas así como sobre materiales de velo, el elemento distanciador ya está unido con la membrana.

25 En una forma preferida de realización del invento, la película polimérica es aplicada sobre una lámina de PET con un espesor de capa de 100 µm hasta 50 µm. En una forma de realización del invento, asimismo preferida, la película polimérica es producida sobre una plancha de vidrio que tiene un espesor de capa de 0,5 hasta 1,5 mm.

En una forma de realización del invento, especialmente preferida, la membrana porosa es aplicada sobre materiales de velo. Estos materiales compuestos a base de membranas y materiales de velo conducen al realizar la posterior fabricación de los módulos de membranas a ahorros de tiempo y a pequeños costos de fabricación.

30 La producción preferida de las membranas porosas sobre los materiales de velo se subdivide en la aplicación de la película polimérica todavía húmeda sobre el velo con una subsiguiente inversión de fases con el medio de precipitación (F).

35 Son especialmente preferidos los materiales de velo, que sobre la superficie no tienen ningún sitio defectuoso, tal como p.ej. agujeros o fibras erguidas perpendicularmente.

La membrana porosa puede ser aplicada en este contexto sobre materiales de velo tanto no tejidos como tejidos. En una forma preferida de realización del invento, la membrana porosa es aplicada sobre un velo no tejido.

40 Unos materiales preferidos para los materiales de velo empleados son poliésteres, polietilenos, polipropilenos, copolímeros de polietilenos y polipropilenos o poli(tereftalatos de etileno).

En una forma de realización del invento, especialmente preferida, la membrana porosa (M) es aplicada sobre un velo no tejido de poliéster.

45 En otra forma preferida adicional de realización del invento, la membrana porosa (M) es aplicada sobre un velo de fibras de vidrio o sobre un velo de fibras de carbono o de fibras de aramida.

El espesor de capa de los sustratos para la membrana porosa (M) se ajusta en este caso a las particularidades técnicas de la instalación de revestimiento y es de manera preferida de por lo menos 10 µm, de manera especialmente preferida de por lo menos 50 µm, en particular de por lo menos 100 µm y de manera preferida de a lo sumo 2 mm, de manera especialmente preferida de a lo sumo 600 µm, en particular de a lo sumo 400 µm.

50 Los sustratos utilizados para la producción de las membranas pueden en este caso haber sido tratados sobre la superficie con unas sustancias adicionales. Habrían de mencionarse en este caso, entre otros, agentes coadyuvantes de la igualación, sustancias activas superficialmente, agentes mediadores de adhesión, agentes fotoprotectores tales como agentes absorbentes de los rayos UV y/o agentes captadores de radicales. En una forma de realización preferida del invento, las láminas son tratadas todavía de manera adicional con ozono o con luz UV.

55 Para la producción de los perfiles de propiedades de las membranas, que en cada caso se desean, se prefieren tales adiciones.

En otra forma de realización preferida adicional del invento, los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1) se elaboran por hilatura para formar fibras huecas.

El diámetro externo de las fibras es de manera preferida de por lo menos 10 μm , de manera especialmente preferida de por lo menos 100 μm , en particular de por lo menos 200 μm , mejor de por lo menos 300 μm y de manera preferida de a lo sumo 5 mm, de manera especialmente preferida de a lo sumo 2 mm, en particular de a lo sumo 1.000 μm .

El diámetro interno máximo de las fibras huecas es limitado por el diámetro externo máximo y es de manera preferida de por lo menos 8 μm , de manera especialmente preferida de por lo menos 80 μm , en particular de por lo menos 180 μm , mejor de por lo menos 280 μm y de manera preferida de a lo sumo 4,5 mm, de manera especialmente preferida de a lo sumo 1,9 mm, en particular de a lo sumo 900 μm .

Con el fin de impedir el colapso de los canales internos durante el proceso de producción de las fibras huecas, en uno de estos canales se puede inyectar un medio adicional.

En el caso del medio se trata o bien de gases o de líquidos.

Ejemplos de típicos medios gaseosos son aire, aire a presión, nitrógeno, oxígeno o dióxido de carbono.

Ejemplos de medios líquidos típicos son agua o disolventes orgánicos. Unos preferidos disolventes orgánicos son hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, éteres, alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos, anhídridos, ésteres, disolventes que contienen N y disolventes que contienen S.

Mediando la elección conveniente del medio de precipitación (F) y del medio aplicado en el interior de las fibras huecas, la inversión de fases puede tener lugar solamente desde fuera, solamente desde dentro o simultáneamente desde ambos lados. Por consiguiente, en el caso de la membrana de fibras huecas la capa selectiva para separación puede ser formada en el lado externo, en el lado interno o en la pared de las fibras huecas.

En el caso de una forma preferida de realización del invento, como el medio de precipitación (F) se utiliza agua y en el interior de las fibras huecas se inyecta tolueno.

Otra posibilidad adicional de impedir el colapso de las fibras huecas es la utilización de mangueras de materiales de velo. En este contexto, tal como en el caso de las membranas unidas al sustrato, la solución polimérica es aplicada sobre el lado externo o sobre el lado interno de la manguera.

En el caso de la producción de las fibras huecas, se puede hilar conjuntamente asimismo todavía una segunda capa de polímero. Es especialmente preferida la hilatura a temperaturas elevadas. De esta manera se puede aumentar la velocidad para la producción de las fibras huecas. Unas típicas temperaturas se mueven en este caso por encima de 20 °C. Es especialmente preferida la hilatura a unas temperaturas de 20 °C hasta 150 °C. En una forma de realización del invento, especialmente preferida, las fibras huecas se producen a 45 hasta 55 °C.

Para la producción de las membranas (M), las películas o respectivamente las fibras huecas pueden ser secadas previamente durante un período de tiempo definido antes de la inmersión en el baño de precipitación.

La desecación previa puede tener lugar en condiciones del entorno. En algunos casos puede ser ventajoso llevar a cabo la desecación previa en unas condiciones definidas del entorno, es decir de temperatura y de humedad relativa. La temperatura está situada en este caso de manera preferida en por lo menos 0 °C de manera especialmente preferida en por lo menos 10 °C en particular en por lo menos 25 °C y de manera preferida en a lo sumo 150 °C, de manera especialmente preferida en a lo sumo 100 °C.

La duración del período de tiempo de desecación previa depende de las condiciones del entorno. Típicamente el período de tiempo de desecación previa es más largo que 5 segundos.

En una forma preferida de realización del invento, el período de tiempo de desecación previa es de 7 segundos hasta 10 minutos.

En una forma especialmente preferida de realización del invento, el período de tiempo de desecación previa es de 10 hasta 30 segundos.

En una forma de realización asimismo preferida del invento, el período de tiempo de desecación previa es de 30 hasta 1 minuto(s).

Las películas poliméricas o respectivamente las fibras huecas descritas son sumergidas después de la producción en un baño de precipitación llenado con un medio de precipitación (F).

El medio de precipitación (F) más habitual es agua. Para la producción de las membranas (M) el agua es también el medio de precipitación preferido.

5 Otros medios de precipitación (F) preferidos son alcoholes, p.ej. metanol, isopropanol y alcoholes de cadena más larga, o disolventes que contienen N, tales como p.ej. acetonitrilo. Junto a éstos, no obstante, los disolventes y las mezclas de disolventes, que se han descrito para la producción de la solución del polímero, se adecuan también fundamentalmente como medio de precipitación (F). En este caso, no obstante, hay que prestar atención siempre a que el copolímero de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/ poli(oxalildiamina) utilizado no se disuelva totalmente en el medio de precipitación (F).

10 La temperatura del medio de precipitación (F) puede tener en este caso una gran influencia sobre la estructura de la membrana (M). La temperatura del medio de precipitación (F) para la producción de las membranas (M) está situada entre la temperatura de fusión y la temperatura de ebullición del medio de precipitación (F) empleado. De manera preferida, la temperatura está situada en un intervalo de 0 °C hasta 80 °C. De manera especialmente preferida, la temperatura está situada en un intervalo de 0 °C hasta 30 °C. En una forma de realización especialmente preferida de las membranas (M), la temperatura del medio de precipitación (F) es de 23 hasta 26 °C.

15 Junto a esto el medio de precipitación (F) puede también contener unos aditivos, que tienen influencia sobre la precipitación del polímero en el baño de precipitación. Unos aditivos típicos del medio de precipitación (F) son en este caso sales inorgánicas y polímeros solubles en el medio de precipitación (F). Unas sales inorgánicas habituales son LiF, NaF, KF, LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, ZnCl₂ y CdCl₂. En una forma preferida de realización del invento, se añaden unos polímeros solubles en agua al medio de precipitación (F). Unos habituales polímeros solubles en agua son poli(etilen glicoles), poli(propilen glicoles), poli(propilen etilen glicoles), poli(vinil pirrolidinas), poli(alcoholes vinílicos) y poliestirenos sulfonados.

20 El medio de precipitación (F) puede contener, además de esto, los aditivos y las adiciones que son usuales en soluciones. Ejemplos de ellos/ellas son, entre otros, agentes coadyuvantes de la igualación, sustancias activas superficialmente, agentes mediadores de adhesión, agentes fotoprotectores tales como agentes absorbentes de los rayos UV y/o agentes captadores de radicales. La mayor parte de los aditivos ya no está contenida en la membrana después de la producción. Unos aditivos, que permanecen en la membrana (N) después de la producción, pueden hacer que la membrana (M) sea más hidrófila.

25 En este caso se pueden incorporar conjuntamente en el medio de precipitación (F) también mezclas de diferentes aditivos. Así, en una forma de realización del invento, especialmente preferida, se añaden al baño de precipitación de 0,3 a 0,8 % en peso de un dodecilsulfato y de 0,3 a 0,8 % en peso de LiF.

30 La concentración de los aditivos en el medio de precipitación (F) es de manera preferida de por lo menos 0,01 % en peso, de manera especialmente preferida de por lo menos 0,1 % en peso, en particular de por lo menos 1 % en peso y de manera preferida de a lo sumo 30 % en peso, de manera especialmente preferida de a lo sumo 15 % en peso, en particular de a lo sumo 5 % en peso.

Para la producción de los perfiles de propiedades de las membranas (M), que se desean en cada caso, se prefieren tales adiciones.

35 La velocidad con la que la película polimérica o respectivamente las fibras huecas se sumerge(n) en el medio de precipitación (F) se debe de escoger fundamentalmente de tal manera que pueda tener lugar el intercambio de disolventes que se necesita para la producción de las membranas. Unas velocidades típicas de inmersión son de manera preferida de por lo menos 1 cm/s, de manera especialmente preferida de por lo menos 2 cm/s, en particular de por lo menos 5 cm/s, mejor de por lo menos 10 cm/s y de manera preferida de a lo sumo 1 m/s, de manera especialmente preferida de a lo sumo 50 cm/s, en particular de a lo sumo 30 cm/s.

40 La velocidad se ajusta de manera preferida de tal modo que las membranas (M) se producen en un régimen continuo. En el caso de un tal procedimiento, la producción de la película polimérica húmeda se efectúa de manera preferida con la misma velocidad que la de la inmersión en el baño de inversión. El período de tiempo que transcurre entre la producción de la película polimérica y la inmersión en el medio de precipitación (F) se ajusta en este caso de manera tal que la película polimérica pase a través del período de tiempo eventualmente necesario para una desecación previa.

45 El ángulo en el que la película polimérica o respectivamente las fibras huecas se sumerge(n) en el medio de precipitación (F) se debe de escoger fundamentalmente de tal manera que no sea bloqueado el intercambio de disolventes. Unos ángulos típicos están situados de manera preferida en por lo menos 1 °, de manera especialmente preferida en por lo menos 10 °, en particular en por lo menos 15 °, y de manera preferida en a lo sumo 90 °, de manera especialmente preferida en a lo sumo 70 °, en particular en a lo sumo 45 °. Las fibras huecas son sumergidas en el medio de precipitación (F) de manera preferida en un ángulo de 85 ° a 90 °.

La duración cronológica del almacenamiento de la película en el medio de precipitación (F) se debe de escoger fundamentalmente de tal manera que se presente un período de tiempo suficiente hasta que haya tenido lugar el intercambio de disolventes. Unos períodos de tiempo típicos son en este caso de manera preferida los de por lo menos 10 s, de manera especialmente preferida de por lo menos 30 s, en particular de por lo menos 1 min, y de manera preferida de a lo sumo 20 h, de manera especialmente preferida de a lo sumo 60 min y en particular de a lo sumo 30 min. En una forma de realización especialmente preferida de las membranas (M) se utiliza un período de tiempo de almacenamiento de 3 hasta 7 min.

Si las membranas (M) contienen después del proceso de producción todavía unos restos indeseados de disolventes acuosos u orgánicos tomados entre el disolvente (L) o el medio de precipitación (F), entonces los correspondientes disolventes se eliminan después de la producción de las membranas (M). La eliminación del respectivo disolvente se efectúa en este caso de manera preferida mediante separación por evaporación del disolvente.

Después del almacenamiento en el medio de precipitación (F), la membrana (M) puede o bien ser utilizada directamente o ser sometida a otro tratamiento posterior adicional. El tratamiento posterior sirve para optimizar la estabilidad o respectivamente las propiedades de la membrana (M) para el respectivo uso de separación. Unos típicos métodos son en este caso un tratamiento térmico, una irradiación y una modificación superficial de las membranas (M). El tratamiento térmico puede tener lugar en este caso en presencia de aire, en un entorno no oxidante o en un disolvente, p.ej. agua. Como fuentes de radiaciones para el tratamiento de las membranas (M) entran en cuestión en este contexto p.ej. radiaciones gamma, de rayos X, de microondas así como actínicas. La dosis de una radiación ha de ajustarse en este caso siempre de manera especial en el sentido de obtener la deseada modificación de las propiedades. En una forma preferida de realización del invento, las membranas (M) producidas son secadas en aire a 50 °C durante 10 h.

En una forma preferida de realización del invento, las membranas (M) producidas son introducidas en un medio. De esta manera se impide un posible colapso de la estructura porosa. En una forma de realización del invento, especialmente preferida, las membranas (M) producidas son introducidas en un glicol. En una forma de realización asimismo preferida del invento, las membranas producidas (M) son tratadas con una radiación gamma lo cual conduce a una reticulación adicional de los copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina). De esta manera se mejora la estabilidad de las membranas (M) en entornos agresivos.

Otro método típico, de modificar o respectivamente funcionalizar a las membranas (M), es el tratamiento de las membranas (M) con un plasma a una presión alta o baja.

Mediante el almacenamiento de las membranas (M) en un plasma, las membranas p.ej. pueden ser posteriormente esterilizadas, limpiadas o atacadas químicamente con máscaras.

Además, se prefiere asimismo la modificación de las propiedades superficiales de las membranas. En este caso, dependiendo del procedimiento en plasma que se emplee, la superficie puede ser hidrofugada o hidrofílica.

Las membranas planas y de fibras huecas (M), producidas según el proceso de inversión de fases, tienen un espesor de capa que es de manera preferida de por lo menos 0,1 µm, de manera especialmente preferida de por lo menos 1 µm, en particular de por lo menos 10 µm, mejor de por lo menos 50 µm, y de manera preferida de a lo sumo 2.000 µm, de manera especialmente preferida de a lo sumo 1.000 µm, en particular de a lo sumo 500 µm, mejor de a lo sumo 250 µm. En una forma de realización del invento, especialmente preferida, el espesor de capa de la membrana (M) es de 50 a 80 µm.

Las membranas (M) tienen después de la producción una estructura porosa. El volumen libre es en este caso, dependiendo de la elección de los parámetros de producción, de por lo menos 5 % en volumen y como máximo hasta de 99 % en volumen, referido a la densidad del copolímero puro de la fórmula general (1). Se prefieren unas membranas con un volumen libre de por lo menos 20 % en volumen, de manera especialmente preferida de por lo menos 30 % en volumen, en particular de por lo menos 35 % en volumen y de manera preferida de a lo sumo 90 % en volumen, de manera especialmente preferida de a lo sumo 80 % en volumen, en particular de a lo sumo 75 % en volumen.

Las membranas (M) poseen fundamentalmente una constitución anisótropa. A una capa de cubrimiento más compacta le sigue un entramado polimérico que se va haciendo cada vez más poroso. Precisamente esta estructura es nueva en el caso de copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/ poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1) y no puede ser esperada.

La capa de cubrimiento selectiva puede en tal caso estar cerrada, es decir no están presentes poros de > 1.000 Å, lo que es necesario para una utilización como una membrana para la separación de gases, con un tamaño de poros menor que 100 Å, como una membrana para la nanofiltración, con un tamaño de poros menor que 20 Å, como una membrana para la ósmosis inversa, o con un tamaño de poros menor que 10 Å, como una membrana para la pervaporación. En el caso de capas cerradas, selectivas para separación, el espesor es de manera preferida de por

lo menos 10 nm, de manera especialmente preferida de por lo menos 100 nm, en particular de por lo menos 500 nm y de manera preferida de a lo sumo 200 μm , de manera especialmente preferida de a lo sumo 100 μm , y en particular de a lo sumo 20 μm .

Unos sitios defectuosos eventualmente presentes, que podrían influir negativamente sobre el rendimiento de separación de las membranas (M), pueden ser cerrados mediante un denominado revestimiento superior (en inglés Top-Coat). Unos polímeros preferidos poseen en este caso una alta permeabilidad a los gases. Unos polímeros especialmente preferidos son en este contexto poli(dimetilsiloxanos). Una posibilidad adicional de cerrar sitios defectuosos sobre la superficie consiste en un tratamiento térmico de las superficies. El polímero situado sobre la superficie se funde y de esta manera cierra los sitios defectuosos.

Un objeto adicional del invento es el uso de las membranas porosas (M) para la separación de mezclas de sustancias. Unas típicas composiciones de las mezclas que se han de separar incluyen las mezclas de un sólido y otro sólido, de un líquido y otro líquido, de un gas y otro gas, de un sólido y un líquido, de un sólido y un gas así como de un líquido y un gas. También unas mezclas terciarias pueden ser separadas con las membranas (M).

De manera preferida con las membranas (M) se separan mezclas de un gas y otro gas, de un líquido y un sólido así como de un líquido y otro líquido. La separación se efectúa en este caso de manera preferida en un proceso de una sola etapa o en unos denominados procesos híbridos, es decir dos o más etapas de separación conectadas unas tras de otras. Por ejemplo, las mezclas de sustancias líquidas y líquidas son purificadas primeramente por destilación y a continuación de esto son separadas adicionalmente con ayuda de las membranas porosas (M).

Las membranas (M) se pueden emplear en todos los procedimientos que usan membranas. Unos típicos procedimientos que usan membranas son p.ej. la ósmosis inversa, la separación de gases, la pervaporación, la nanofiltración, la ultrafiltración y la microfiltración.

Las membranas (M) se producen en este caso, mediante la elección de los parámetros de producción convenientes, de tal manera que resulta la estructura porosa que es necesaria para la respectiva aplicación. Una recopilación de los diámetros de poros aproximados para la respectiva aplicación se da en la Tabla 1.

Tabla 1: Recopilación acerca de los diámetros de poros típicos para la respectiva aplicación de las membranas

Aplicación	Diámetro de poros / Å
Ósmosis inversa	1 - 10
Separación de gases	1 - 10
Pervaporación	1 - 10
Nanofiltración	5 - 20
Ultrafiltración	20 - 1.000
Microfiltración	> 500

En una forma preferida de realización del invento, se obtienen unas membranas (M) con una capa selectiva cerrada, es decir en que los tamaños de poros están situados de manera preferida en un intervalo de 1 - 10 Å, las cuales se adecuan de manera especialmente preferida para la separación de mezclas de gases. Mediante la constitución anisótropa de las membranas (M) se puede aumentar manifiestamente el caudal o flujo y, vinculado con éste, el rendimiento en comparación con las membranas de siliconas no porosas, sino compactas. Para la separación de las mezclas de gases se necesitan por consiguiente unas cantidades manifiestamente pequeñas de energía. Además de esto, la producción de las membranas (M) es manifiestamente más sencilla en comparación con el actual estado de la técnica. Se puede prescindir de complicadas membranas de materiales compuestos de múltiples capas con un sustrato y otro revestimiento adicional. Las membranas (M) se pueden producir de esta manera de un modo manifiestamente más rápido y favorable, lo cual es imperativamente deseado para el empleo a escala técnica de tales membranas (M).

Además de esto, las membranas porosas (M) constituidas a base de copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1) tienen unas favorables selectividades en lo que se refiere a las mezclas gaseosas de CH_4/CO_2 , $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$, $\text{CH}_4/\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ y $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}$, lo cual tiene importancia primordial para su posible empleo como una membrana para la purificación de un gas natural.

Otras típicas mezclas de un gas y otro gas, que se pueden separar con las membranas (M), son p.ej. las de O_2/N_2 , aire, H_2/N_2 , vapor de H_2O /aire, H_2/CO , H_2/CO_2 , CO/CO_2 , H_2/CH_4 , compuestos orgánicos gaseosos/aire o compuestos orgánicos gaseosos/ N_2 .

Para la separación de impurezas orgánicas volátiles, que se denominan en inglés volatile organic compounds (acrónimo VOC), en aguas residuales, las membranas (M) tienen asimismo unas favorables propiedades de separación. Las membranas (M) se utilizan en este caso en unas denominadas instalaciones de pervaporación. Unas Impurezas típicas que pueden ser separadas con las membranas (M) desde las aguas residuales, son p.ej. benceno, acetona, isopropanol, etanol, metanol, xilenos, tolueno, cloruro de vinilo, hexano, anilinas, butanol, acetaldehído, etilenglicol, DMF, FMAC, metil-etil-cetona así como metil-isobutil-cetona.

En otra forma preferida de realización del invento, la membrana (M) tiene unos poros situados en un intervalo de 1 nm hasta 100 nm. Estas estructuras son apropiadas para la producción de membranas para ultrafiltración. Unos usos típicos de las membranas para ultrafiltración (M) son la purificación de un barniz para electroforesis en inmersión en la industria de los automóviles, la purificación de proteínas en la industria de los alimentos, p.ej. en la producción de queso o la clarificación de zumos de frutas, la purificación de emulsiones de aceite y agua, p.ej. para la refrigeración y la lubricación de piezas de trabajo, así como la purificación industrial de aguas residuales con impurezas en forma de partículas, p.ej. residuos de látex en un agua residual.

En otra forma preferida adicional de realización del invento, la membrana (M) tiene unos poros situados en un intervalo de 100 nm a 10 μm . Estas membranas (M) son apropiadas de una manera especialmente preferida para la utilización en instalaciones de microfiltración.

Unos usos típicos de las membranas de microfiltración (M) son p.ej. la eliminación de bacterias o virus a partir del agua, la filtración en condiciones estériles de productos farmacéuticos, la esterilización de vino y cerveza, así como la producción de agua purísima exenta de partículas para la industria eléctrica.

En otra forma preferida adicional de realización del invento, las membranas porosas (M) son revestidas con un polímero adicional sobre la superficie.

En el caso del revestimiento polimérico adicional se trata de manera preferida de una película compacta.

El espesor de la capa adicional se ajusta en este caso a la aplicación considerada de la membrana final. Los espesores de los revestimientos están situados en un intervalo de manera preferida de por lo menos 10 nm, de manera especialmente preferida de por lo menos 100 nm, en particular de por lo menos 500 nm y de manera preferida de a lo sumo 500 μm , de manera especialmente preferida de a lo sumo 50 μm , en particular de a lo sumo 10 μm .

Como materiales para el revestimiento son apropiados todos los polímeros elaborables para formar películas. Ejemplos de polímeros típicos son poliamidas, poliimidas, poli(éter-imidas), policarbonatos, poli(bencimidazoles), poli(éter-sulfonas), poliésteres, polisulfonas, poli(tetrafluoretilenos), poliuretanos, siliconas, poli(dimetil-siliconas), poli(metil-fenil-siliconas), poli(metil-octil-siliconas), poli(metil-alkil-siliconas), poli(metil-alkil-siliconas), poli(metil-aril-siliconas), poli(cloruros de vinilo), poli(éter-glicoles), un poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(aril-éter-cetonas), un poli(acrilonitrilo), poli(metacrilatos de metilo), poli(óxidos de fenileno), policarbonatos, polietilenos, polipropilenos y sus posibles copolímeros.

Los polímeros pueden ser aplicados en este caso con métodos usuales sobre las membranas (M). Ejemplos de habituales procedimientos de revestimiento son los de estratificación o laminación, atomización, aplicación con rasqueta o pegamiento. La membrana (M) debe de tener en este caso una estructura superficial, que haga posible que se puedan aplicar unas películas compactas y densamente cerradas. Esto se puede ajustar, entre otros modos, mediante la estructura porosa de la membrana (M). En una forma preferida de realización del invento, el revestimiento adicional es aplicado sobre membranas (M) con unos poros situados en un intervalo de 10 nm - 5 μm . En una forma de realización del invento, especialmente preferida, el revestimiento adicional es aplicado sobre membranas (M) con unos poros situados en un intervalo de 100 nm - 1 μm .

Mediante la alta permeabilidad y la buena formación de películas sobre la superficie de las membranas (M) se pueden conseguir unas membranas (M) con un rendimiento en conjunto mejor. En tal caso se puede mejorar aun más el flujo o caudal a través de las membranas así como también la selectividad de las membranas (M).

Otra aplicación de las membranas (M) es el efecto de barrera frente al agua líquida al mismo tiempo que la permeabilidad para el vapor de agua. Las membranas (M) pueden ser incorporadas en tal caso en prendas de vestir, tales como p.ej. chaquetas.

Otros ejemplos de usos de las membranas (M) se encuentran, entre otras obras, en la de Membrane Technology and Applications (Tecnología y aplicaciones de las membranas), 2ª edición, R. W. Baker, Nueva York, Wiley, 2004.

Mediante la constitución anisótropa de las membranas (M) se mejoran manifiestamente las propiedades mecánicas de las películas. Así, en el caso de unas membranas del estado de la técnica, es conocido que unas fluctuaciones de la presión de las corrientes de alimentación pueden conducir a un desgarramiento de las membranas y por consiguiente a un fallo de las membranas. Precisamente unas membranas delgadas son muy susceptibles a este respecto. Así, unas membranas compactas de siliconas con unos caudales o flujos de paso comparables a los de las membranas (M), tienen unos espesores de capas de aproximadamente 1 μm a 10 μm . Estas películas son tan inestables mecánicamente que ellas se pueden continuar elaborando de algún modo solamente mediante métodos complicados, p.ej. mediante la aplicación de una delgada película compacta de silicona sobre una superficie quieta de agua. La constitución de membranas más complicadas de materiales compuestos de múltiples capas es en tal

caso imperativamente necesaria. Además de esto, mediante la estratificación y laminación existe el peligro del desprendimiento de la capa de silicona desde el sustrato.

Se puede prescindir de tales construcciones adicionales en el caso de las membranas (M), puesto que las membranas, junto a la capa compacta y selectiva, tienen una subestructura porosa, que confiere a las membranas (M) una estabilidad mecánica suficiente. Las membranas (M) se pueden elaborar con facilidad y se pueden continuar elaborando también sin ninguna estructura porosa de soporte adicional. En el caso de que se manifieste como favorable para usos de separación específicos, las membranas (M) pueden ser aplicadas asimismo sobre estructuras porosas. Esto puede efectuarse o bien directamente sobre el soporte, es decir que la película polimérica es aplicada sobre el sustrato y así es sumergida en el medio de precipitación (F), o la membrana (M) es producida y en una etapa adicional es estratificada o laminada sobre la estructura de soporte.

Eventualmente se pueden emplear unos agentes mediadores de adhesión con el fin de mejorar aun más la adhesión de las membranas (M) sobre las estructuras de soporte.

Las membranas (M) se pueden construir sin problemas en módulos de membranas. Fundamentalmente es posible en este caso la constitución de los módulos de fibras huecas, módulos de rollos enrollados en espiral, módulos de planchas, módulos de flujo cruzado (en inglés Cross-Flow-modules) o módulos con un extremo sin salida (en inglés Dead-end-modules) dependiendo de la forma de la membrana (M) como membranas planas o respectivamente fibras huecas. Las membranas (M) se pueden integrar en tal caso con facilidad en los transcurso de los procedimientos actualmente usuales así como con los componentes, que junto a la membrana son necesarios para la constitución de los módulos.

Todos los precedentes símbolos de las fórmulas precedentes tienen sus significados en cada caso independientemente unos de otros. De todas las fórmulas el átomo de silicio es tetravalente.

Siempre y cuando no se indique otra cosa distinta, todos los datos cuantitativos y porcentuales están referidos al peso, todas las presiones son de 0,10 MPa (absolutos) y todas las temperaturas son de 20 °C.

Ejemplo 1 Preparación de una solución para aplicación con rasqueta

A una solución de 3,85 g de isopropanol se le añaden mediando agitación 2,3 g de un copolímero de organopolisiloxano y poliuretano (Geniomer® 200, de Wacker Chemie AG). A continuación de esto, se añaden a la mezcla otros 3,85 g de NMP (N-metil-pirrolidona) y toda la tanda es disuelta durante 16 h a la temperatura ambiente en un aparato sacudidor vertical.

Se obtiene una solución viscosa e incolora con un contenido de materiales sólidos de 23 % en peso.

Ejemplo 2 Preparación de una solución para aplicación con rasqueta

A una solución de 3,85 g de isopropanol se le añaden mediando agitación 2,3 g de un copolímero de organopolisiloxano y poliuretano (Geniomer® 200, de Wacker Chemie AG). A continuación de esto, se añaden a la mezcla otros 1,9 g de NMP (N-metil-pirrolidona) y 1,9 g de DEEA (dietilaminoetanol) y toda la tanda es disuelta durante 16 h a la temperatura ambiente en un aparato sacudidor vertical.

Se obtiene una solución viscosa e incolora con un contenido de materiales sólidos de 23 % en peso.

Ejemplo 3 Preparación de una solución para aplicación con rasqueta

A una solución de 4,15 g de isopropanol se le añaden mediando agitación 1,7 g de un copolímero de organopolisiloxano y poliuretano (Geniomer® 200, de Wacker Chemie AG). A continuación de esto, se añaden a la mezcla otros 2,08 g de NMP (N-metil-pirrolidona) y 2,08 g de DEEA (dietilaminoetanol) y toda la tanda es disuelta durante 16 h a la temperatura ambiente en un aparato sacudidor vertical.

Se obtiene una solución viscosa e incolora con un contenido de materiales sólidos de 17 % en peso.

Ejemplo 4 Producción de una membrana a partir de la solución para aplicación con rasqueta preparada en el Ejemplo 1

Para la producción de una membrana a partir de la solución para aplicación con rasqueta preparada en el Ejemplo 1, se empleó un aparato extendedor con rasqueta (Coatmaster 509 MC-I, de Erichson).

Como bastidor para la aplicación de películas se utilizó una rasqueta de cámaras con una anchura de película de 11 cm y una altura de rendija de 300 µm.

La plancha de vidrio empleada como sustrato se fijó con ayuda de una plancha de aspiración por vacío. La plancha de vidrio, antes de la aplicación con rasqueta, fue enjugada con un paño de sala limpia, impregnado en etanol. De esta manera se eliminaron las eventuales impurezas de partículas eventualmente presentes.

A continuación de esto, el bastidor para la aplicación de películas se llenó con la solución y se extendió con una velocidad constante de aplicación de la película de 25 m/s sobre la plancha de vidrio.

Después de esto la película húmeda todavía líquida se sumergió en la cuba de inversión llenada con agua. El intercambio de disolventes y la precipitación uniforme del polímero se pueden observar en tal caso ópticamente mediante el enturbiamiento de la película. El período de tiempo para la inversión de fases es en este caso de aproximadamente 1 min.

La membrana se sacó de la cuba después de 25 min en total y se secó en presencia de aire. En tal caso, la membrana pudo ser desprendida sin problemas desde el sustrato.

Se obtiene una membrana impermeable con un espesor de aproximadamente 80 μm . En el microscopio electrónico de barrido se puede reconocer manifiestamente la constitución anisótropa de la membrana. A la capa de cubrimiento compacta, selectiva para separación, le sigue una subestructura de poros abiertos y porosa.

La porosidad total de la membrana así producida es de 40 % en volumen.

Ejemplo 5 Producción de una membrana a partir de la solución para aplicación con rasqueta preparada en el Ejemplo 2

Una membrana se produjo de una manera análoga a la del Ejemplo 4 a partir de la solución para aplicación con rasqueta del Ejemplo 2.

Como en el Ejemplo 4, se obtuvo una membrana con un espesor de 70 μm , que tiene una capa de cubrimiento compacta y cerrada y una subestructura porosa.

La porosidad total de la membrana así producida es de 30 % en volumen.

Ejemplo 6 Producción de una membrana a partir de de la solución para aplicación con rasqueta preparada en el Ejemplo 3

A partir de la solución preparada en el Ejemplo 3, se produjo una membrana de una manera análoga a la del Ejemplo 4.

Al contrario que las membranas de los Ejemplos 4 y 5, la membrana aquí producida tiene una capa de cubrimiento de poros abiertos. El diámetro medio de los poros de la capa selectiva para separación es de 0,2 μm . La porosidad total de la membrana es de aproximadamente 30 % en volumen.

Ejemplo 7 Producción de una membrana a partir de un material de velo de poliéster

De una manera análoga a la del Ejemplo 4 se produjo una membrana. En tal caso, sin embargo, se empleó como sustrato un velo de poliéster (Novatexx®, 2415N, de Freudenberg).

Se obtiene una membrana porosa que está unida firmemente con el material de velo y ya no puede ser retirada desde el soporte sin quedar destruida.

Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo que no es conforme al invento) Producción de una película compacta sin porosidad

Para la producción de películas compactas, se disolvieron 8,0 g del copolímero de organopolisiloxano y poliuretano (Geniomer® 200, Wacker Chemie AG) en 32 g de isopropanol.

Para la producción de la película se empleó un aparato extendedor con rasqueta (Coatmaster 509 MC-I, de Erichson). Como bastidor para la aplicación de películas se utilizó una rasqueta de cámaras con una anchura de película de 11 cm y una altura de rendija de 300 μm .

La plancha de vidrio empleada como sustrato fue fijada con ayuda de una plancha de aspiración por vacío. La plancha de vidrio, antes de la aplicación con rasqueta, fue enjugada con un paño de sala limpia, impregnado en etanol. De esta manera se eliminaron las impurezas de partículas eventualmente presentes.

A continuación de esto, el bastidor para la aplicación de películas se llenó con la solución preparada y se extendió con una velocidad constante de aplicación de la película de 25 mm/s sobre la plancha de vidrio.

Después de esto la película húmeda fue secada a 60 °C. Se obtuvo una película transparente con un espesor de capa de 30 μm .

Ensayo de las membranas y películas producidas en los Ejemplos 4, y 5 y 8.

Propiedades de transporte de gases

Las diferentes muestras fueron investigadas con el aparato para el ensayo de permeabilidad a los gases GPC (de Brugger) en lo que se refiere a sus diferentes permeabilidades a los gases de N_2 y O_2 . Los resultados de las muestras investigadas están recopilados en la Tabla 2. Las mediciones fueron llevadas a cabo con un flujo o caudal constante de gas de 100 cm^3/min y una temperatura de medición constante de 20 °C.

Tabla 2 Recopilación de las membranas investigadas

Muestra	Permeabilidad a N_2	Permeabilidad a O_2	Selectividad para N_2/O_2
Ej. 4	1.700	770	2,2
Ej. 5	2.100	950	2,2
Ej. 8 *	550	250	2,2

Unidades: Barrer

* = no es de acuerdo con el invento.

5 Con ayuda de la Tabla 2 es observable con claridad que las permeabilidades, mediante la constitución porosa anisótropa de las membranas conformes al invento procedentes de los Ejemplos 4 y 5, son manifiestamente más altas en comparación con las de la película del Ejemplo 8 producida a partir de un material macizo. En tal caso, sin embargo la selectividad para N_2/O_2 permanece igual de alta.

Estas propiedades hacen que las membranas conformes al invento sean manifiestamente más eficientes que las membranas del estado de la técnica.

10 **Investigaciones mecánicas de las membranas y películas procedentes de los Ejemplos 4, 5 y 8**

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo de acuerdo con la norma EN ISO-527-3.

15 Para la investigación de las propiedades mecánicas, a partir de las membranas y películas producidas se troquelaron en cada caso tres cuerpos de probeta rectangulares (de 6 cm * 1 cm).

Los cuerpos de probeta así producidos fueron estirados con una velocidad de 0,5 cm/s. A partir de las curvas de tensión y alargamiento que se determinaron se averiguaron el módulo E (de elasticidad) y la tensión de rotura.

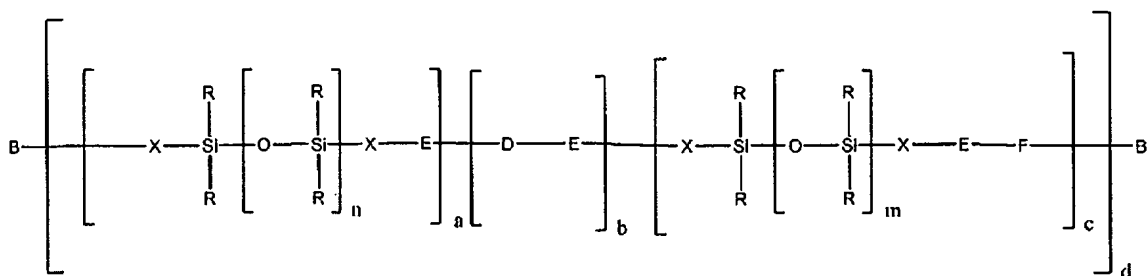
20 Referido al peso de las muestras de las películas, las membranas conformes al invento de los Ejemplos 4 y 5 tenían un módulo E manifiestamente aumentado y una tensión de rotura más alta que la del Ejemplo comparativo 8.

Por consiguiente, las membranas porosas son manifiestamente más estables y se pueden cargar mecánicamente de un modo más fuerte que las producidas a partir de un material macizo.

25 Con ayuda de los Ejemplos expuestos, se puede ver con claridad que las membranas porosas obtenidas a partir de copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) alcanzan unos perfiles de propiedades que superan manifiestamente a los del estado de la técnica.

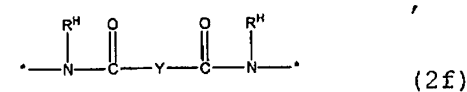
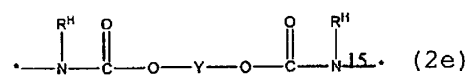
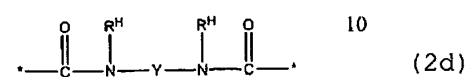
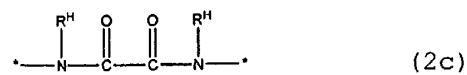
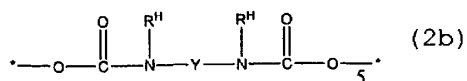
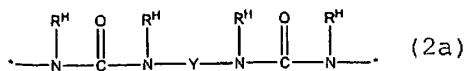
REIVINDICACIONES

1. Membranas porosas (M), que contienen copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la fórmula general (1):

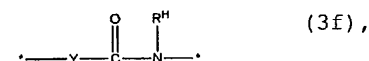
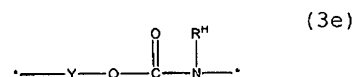
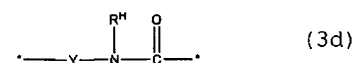
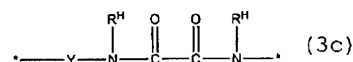
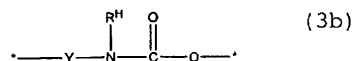
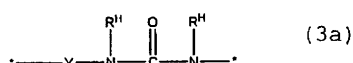


5

siendo escogido el elemento estructural **E** a partir de las fórmulas generales (2a - f)



siendo escogido el elemento estructural **F** a partir de las fórmulas generales (3a - f)



significando

- 5 **R** un radical hidrocarbilo univalente con 1 hasta 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido con flúor o cloro,
- R^H** hidrógeno, un radical hidrocarbilo univalente con 1 hasta 22 átomos de carbono, eventualmente sustituido con flúor o cloro,
- X** un radical alquileo con 1 hasta 20 átomos de carbono, en el que unas unidades de metileno no contiguas entre sí pueden ser reemplazadas por grupos -O-, o un radical arileno con 6 hasta 22 átomos de carbono,
- 10 **Y** un radical hidrocarbilo divalente con 1 hasta 20 átomos de carbono, eventualmente sustituido con flúor o cloro,
- D** un radical alquileo con 1 hasta 700 átomos de carbono, eventualmente sustituido con flúor, cloro, un alquilo de C₁-C₆ o un éster de alquilo de C₁-C₆, en el que unas unidades de metileno no contiguas entre sí pueden ser reemplazadas por grupos -O-, -COO-, -OCO-, o -OCOO-, o un radical arileno con 6 hasta 22 átomos de carbono,
- 15 **B, B'** un grupo extremo reactivo o no reactivo, que está unido por enlaces covalentes con el polímero,
- m** un número entero de 1 hasta 4.000,
- n** un número entero de 1 hasta 4.000,
- a** un número entero de por lo menos 1,
- 20 **b** un número entero de 0 hasta 40,
- c** un número entero de 0 hasta 30,
- d** un número entero mayor que 0,
- con la condición de que por lo menos 10 % de los radicales **R^H** han de significar hidrógeno.

25 2. Membranas porosas (M) de acuerdo con la reivindicación 1, en las cuales **R** significa un radical hidrocarbilo univalente no sustituido, con 1 hasta 6 átomos de carbono.

3. Membranas porosas (M) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en las cuales **a** significa un número de a lo sumo 50.

4. Membranas porosas (M) de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 3, en las cuales **n** significa un número de 15 hasta 400.

30 5. Procedimiento para la producción de las membranas porosas (M) de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4, a partir de copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) de la precedente fórmula general (1) de acuerdo con el proceso de inversión de fases, en el cual a partir de una solución de

copolímeros de organopolisiloxano/poliurea/poliuretano/poliamida/poli(oxalildiamina) en un disolvente (L) se produce una película y la película que contiene el disolvente (L) se pone en contacto con un medio de precipitación (F).

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el cual a partir de la película que contiene un disolvente (L) se eliminan por evaporación el disolvente (L) y el medio de precipitación (F).

5 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, en el que la película polimérica, que todavía contiene un disolvente (L) es sumergida en un baño de precipitación llenado con un medio de precipitación (F).

8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 hasta 7, en el cual el disolvente (L) o la mezcla de disolventes (L), que se había utilizado para la preparación de la solución del polímero, se disuelve en el medio de precipitación (F).

10 9. Utilización de las membranas porosas (M) de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 4 y de las membranas porosas producidas de acuerdo con las reivindicaciones 5 hasta 8 para la separación de mezclas de sustancias.