

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 631**

51 Int. Cl.:

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2010 PCT/EP2010/053616**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2010 WO10106167**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2010 E 10713435 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2408543**

54 Título: **Sustrato inorgánico modificado superficialmente y método para la preparación del mismo**

30 Prioridad:

20.03.2009 EP 09155686

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.08.2017

73 Titular/es:

**VITO NV (50.0%)
Boeretang 200
2400 Mol, BE y
UNIVERSITEIT ANTWERPEN (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BUEKENHOUDT, ANITA;
WYNS, KENNY;
MEYNEN, VERA;
MAES, BERT y
COOL, PEGIE**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 629 631 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sustrato inorgánico modificado superficialmente y método para la preparación del mismo

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere al campo de la modificación superficial de superficies de hidróxido y/u óxido metálico de sustratos inorgánicos. En particular, la invención proporciona un método para la modificación de superficies de hidróxido metálico y/u óxido metálico de un sustrato inorgánico con un reactivo organometálico para obtener un sustrato funcionalizado orgánico adecuado para procesos de filtración. El presente método implica el enlace covalente directo de uno o más restos funcionales orgánicos diferentes a una superficie de dicho sustrato por aplicación de química organometálica. La invención se refiere además a sustratos inorgánicos modificados superficialmente y a diversos usos industriales de sustratos modificados superficialmente de acuerdo con la invención.

15 **Antecedentes**

Las membranas cerámicas se preparan a partir de materiales inorgánicos tales como, alúmina, dióxido de titanio y óxidos de zirconio incluyendo mezclas de los mismos y tienen beneficios, especialmente en comparación con las membranas poliméricas, en vista de sus características. Son químicamente inertes y presentan altas estabilidades mecánica, térmica e hidrotérmica. Se conoce que las membranas cerámicas son robustas en condiciones de procesamiento extremas tales como, por ejemplo, condiciones de temperatura, corrosión o limpieza y exhiben una vida prolongada. Por lo tanto, las membranas cerámicas son adecuadas para usarse en procesos donde se requiera estabilidad térmica, mecánica e hidrotérmica así como en las aplicaciones en las que es necesaria resistencia química.

Las membranas cerámicas tienen su propia química superficial que consiste básicamente en estructuras M^1-OH y M^1-O-M^1 en las que M^1 es un metal de transición o un metal. En vista de tal química superficial, el comportamiento hidrófilo de las membranas cerámicas limita sus aplicaciones. Por medio de modificación superficial química, también denominada funcionalización, se puede cambiar el carácter de la membrana, por ejemplo de hidrófilo a hidrófobo. Las reacciones de modificación superficial implican el reemplazo de los grupos OH provistos en la superficie de la membrana por otros grupos, por ejemplo grupos funcionales orgánicos, con el fin de dar a las membranas un carácter específico tal como, por ejemplo, hidrofobicidad, pero también otras funcionalidades tales como, por ejemplo, sitios de adsorción selectiva, posiciones de anclaje para inmovilización, sitios quirales, etc.

Se han informado diversos métodos para la modificación superficial de membranas cerámicas incluyendo métodos que implican, por ejemplo, reacciones de condensación conjunta, reacciones de injerto con organosilano o ácidos fosfónicos, reacciones de polimerización en la superficie, etc.

Por ejemplo, el documento de Patente WO 99/61140 desvela que mediante condensación conjunta de un hidrocarbilo alcóxido metálico con un precursor sol-gel tal como, por ejemplo, un alcóxido metálico, se puede obtener un sol hidrófobo. Este sol se reviste a continuación sobre un soporte de membrana. Condensación conjunta se refiere a un proceso donde la funcionalización de la membrana se produce durante la etapa de síntesis. Se usan precursores de organosilano adicionales en la síntesis junto con el precursor normal de sílice u óxido metálico (por ejemplo, alcóxido metálico). Durante la etapa de síntesis, ambos precursores experimentan el proceso sol-gel y se condensan conjuntamente para formar un sol híbrido homogéneo que se puede revestir sobre el soporte de membrana. La condensación conjunta incorpora los grupos funcionales durante la síntesis de un modo tal que las modificaciones no se concentran en la superficie tal como en un método posterior a la modificación. Esta técnica de condensación conjunta tiene algunas desventajas importantes. El número/concentración de grupos funcionales orgánicos que se pueden aplicar sobre la membrana es limitado, y la introducción de altas concentraciones de grupos funcionales orgánicos podría disminuir seriamente las propiedades estructurales y la estabilidad de las membranas formadas. Además, el número de posibles moléculas de precursor que se pueden añadir durante la reacción de condensación es limitado y tales moléculas son a menudo muy caras. Por lo tanto, la versatilidad de tal método de condensación conjunta es limitada. En algunos casos, la estabilidad de estos materiales frente a las reacciones de hidrólisis puede ser mayor. Sin embargo, debido al menor número de grupos funcionales sobre la superficie de la membrana, estas membranas muestran menos funcionalidad, no existe ningún control con respecto a la posición de los grupos funcionales en la membrana y las membranas tienen una proporción Q_4/Q_3 inferior, que conduce a una menor estabilidad general de la membrana.

Un enfoque alternativo para la preparación de membranas funcionalizadas consiste en aplicar reacciones de injerto superficial. El injerto con organosilano es una de las técnicas aplicadas. El documento de solicitud de Estados Unidos con número 2006/237361, por ejemplo, desvela un método para la impregnación de una membrana cerámica con un agente de organosilano. El agente de organosilano es de fórmula general $R_1R_2R_3R_4Si$ en la que al menos un grupo R es un grupo hidrolizable y al menos un grupo R es un grupo no hidrolizable tal como grupo alquilo, grupo fenilo, que puede estar al menos parcialmente fluorado. La unión del agente de organosilano a la superficie de la membrana se produce mediante una reacción de condensación de los grupos hidrolizables con grupos OH de la

superficie de la membrana de óxido. Esto da como resultado el enlace covalente del agente de organosilano con la membrana a través de un puente de oxígeno que es muy susceptible a la hidrólisis.

5 Además, cuando se aplica un injerto de organosilano sobre membranas de óxido metálico que comprenden TiO_2 , ZrO_2 se obtienen bajas estabilidades, que pueden resultar finalmente en lixiviación no deseada del grupo o grupos funcionales orgánicos de la membrana después de cierto tiempo en funcionamiento.

10 El documento de Patente de Estados Unidos 6.596.173 desvela el injerto de membranas de filtración con compuestos organominerales. Estos compuestos organominerales reaccionan a través de sus grupos hidrolizables, es decir, sus grupos funcionales alcoxi o carboxilo, con los grupos funcionales minerales de la capa de membrana de separación. Aunque el enlace M-O-R resultante es un enlace covalente, el oxígeno hace el material injertado inestable y fácilmente hidrolizable. Como consecuencia de lo mismo, los grupos organominerales se retiran fácilmente de la membrana a lo largo del tiempo haciendo de ese modo la membrana de filtración menos eficaz. La misma lixiviación de los grupos funcionales orgánicos de la membrana se produce en las membranas que se desvelan en el documento de Patente DE 102 23 103. Este documento de solicitud de patente alemán desvela una técnica de injerto similar con precursores sol-gel, teniendo la membrana resultante desventajas similares que las membranas de acuerdo con el documento de Patente de Estados Unidos 6.596.173.

20 El injerto con ácidos fosfónicos es otro enfoque para la formación de materiales cerámicos hidrófobos o funcionales. Este método implica una coordinación o interacción iónica-covalente de un ácido fosfónico con una superficie de un óxido metálico (J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, Micropor. Mesopor. Mater. 22 (1998) 321). Sin embargo, es probable que se produzcan los problemas de lixiviación de los grupos funcionales orgánicos, dependiendo del tipo del disolvente usado y con altas tasas de flujo, dado que los complejos son sensibles al ataque nucleófilo. Además, se conoce que el fósforo tiene influencia negativa en el medio ambiente. Además, la cantidad de grupos funcionales orgánicos disponibles en los ácidos fosfónicos es limitada.

30 En vista de lo expuesto anteriormente, aunque se encuentran disponibles métodos en la técnica anterior para la modificación superficial de membranas cerámicas, estos métodos están limitados de diversos modos, por ejemplo con respecto a la modificación con diferentes tipos, cantidades de grupos funcionales orgánicos aplicadas, puesta en práctica de los métodos, etc.

35 Además, las membranas cerámicas modificadas superficialmente que se pueden obtener con los métodos desvelados anteriormente muestran en ocasiones una estabilidad térmica y/o hidrotérmica inadecuada. Más en particular, un problema importante de las membranas cerámicas modificadas de la técnica anterior es que en ocasiones muestran una liberación (pérdida) considerable de grupos funcionales orgánicos unidos, especialmente en condiciones de operación exigentes.

40 En vista de las desventajas anteriores, es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para preparar un sustrato funcionalizado orgánico, y en particular una membrana cerámica funcionalizada orgánica, que supere al menos algunos de los problemas mencionados anteriormente. Más en particular, la invención se dirige a proporcionar un método en el que una superficie de una matriz inorgánica o de una membrana cerámica se modifique por enlace covalente de un grupo funcional orgánico sobre dicha superficie directamente en el metal M^1 . En particular, la presente invención se dirige a proporcionar un método que es altamente versátil, permitiendo una amplia diversidad de modificaciones de superficies de matrices o membranas.

45 La invención también se dirige a proporcionar una matriz funcionalizada orgánica, es decir, un sustrato cuya superficie se ha modificado con grupos funcionales orgánicos, y en particular se dirige a proporcionar una membrana cerámica funcionalizada orgánica que tiene una estabilidad térmica y/o hidrotérmica adecuada y que muestra una lixiviación baja o sustancialmente reducida de grupos unidos. Otro objetivo de la invención es proporcionar un sustrato funcionalizado orgánico, y en particular una membrana cerámica funcionalizada orgánica, que se puede modificar de una forma controlada y que tiene un alto grado de modificación.

Sumario

55 La presente invención proporciona una solución al menos a algunos de los problemas mencionados anteriormente al proporcionar un método para la modificación de superficies de hidróxido metálico y/u óxido metálico de un sustrato inorgánico con un reactivo organometálico para obtener un sustrato funcionalizado orgánico. La presente invención proporciona un método para preparar sustratos modificados superficialmente, es decir, sustratos o membranas cuya superficie se ha modificado o funcionalizado con un grupo funcional orgánico. La presente invención proporciona un método para la modificación superficial de un sustrato que implica el enlace covalente directo de un grupo o grupos funcionales orgánicos sobre una superficie de tal sustrato.

65 En un primer aspecto, la invención proporciona a ello métodos para la modificación de superficies de hidróxido y/u óxido metálico de un sustrato inorgánico con un reactivo organometálico para obtener un sustrato funcionalizado orgánico, más particularmente un sustrato funcionalizado adecuado para procesos de filtración. En realizaciones particulares, la invención proporciona métodos para obtener un sustrato funcionalizado orgánico caracterizado por el

enlace covalente directo de uno o más restos funcionales orgánicos diferentes a su superficie que comprende las etapas de:

- 5 a) secar el sustrato inorgánico al vacío,
- b) retirar los protones del sustrato inorgánico seco por reacción de dicho sustrato seco con un reactivo, por lo cual dicho reactivo es preferentemente un alcohol,
- 10 c) retirar el exceso de dicho reactivo, preferentemente alcohol,
- d) hacer reaccionar el sustrato seco obtenido en la etapa c) en presencia de un disolvente seco con un reactivo organometálico y
- 15 e) lavar opcionalmente y secar adicionalmente el sustrato funcionalizado orgánico obtenido; en el que la unión covalente directa de los grupos funcionales orgánicos a la superficie del sustrato da como resultado un enlace M-C que no incluye un puente de oxígeno, en el que M es un metal sobre una superficie de dicho sustrato.

En realizaciones particulares, la invención proporciona métodos en los que el reactivo organometálico es de fórmula R^1-M^2 o de fórmula R^1-M^2-X o de fórmula $R^1-M^2-R^1$, en las que R^1 y R^1 son grupos funcionales orgánicos como se definen en el presente documento y en las que R^1 y R^1 son diferentes e idénticos, M^2 es Li o Mg, y X es un halógeno. Preferentemente dicho reactivo organometálico se selecciona entre el grupo que comprende reactivos de organolitio de fórmula general R^1-Li y reactivos de organomagnesio (reactivos de Grignard) de fórmula general R^1-Mg-X o de fórmula general $R^1-M^2-R^1$, en las que R^1 y R^1 son grupos funcionales orgánicos como se definen en el presente documento (R^1 y R^1 pueden ser diferentes e idénticos), y en las que X se selecciona entre el grupo que consiste en Cl, Br, I, y cualquier mezcla de los mismos.

En otra realización preferente, la invención proporciona un método en el que dicho metal (M^1) es un metal de transición del Grupo IVb o mezclas de los mismos. Más preferentemente, se proporciona un método en el que dicho metal de transición es titanio o zirconio, y cualquier mezcla de los mismos.

En realizaciones particulares, la invención proporciona métodos en los que el alcohol de la etapa b) es de fórmula R^2-OH en la que R^2 es un alquilo, y particularmente un alquilo C_1-C_8 lineal, más preferentemente un alquilo C_1-C_4 y lo más preferentemente un alquilo C_1 . En realizaciones particulares R^2 es un alquilo C_4 lineal.

En realizaciones particulares, la invención proporciona métodos en los que la etapa b) se lleva a cabo durante al menos varias horas, preferentemente más de 3 horas y lo más preferentemente 48 horas a temperatura de reflujo de dicho alcohol.

En realizaciones particulares, se proporcionan métodos en los que el sustrato obtenido en la etapa b) se seca al vacío antes de la etapa d).

En realizaciones particulares, la invención proporciona métodos en los que la etapa d) se lleva a cabo a temperatura ambiente preferentemente durante entre 1 y 6 días.

En realizaciones particulares, la invención proporciona métodos en los que la etapa d) se lleva a cabo a una temperatura que es inferior al punto de ebullición de dicho disolvente seco.

En realizaciones particulares, se proporcionan métodos en los que dichas etapas b) a d) se llevan a cabo en una atmósfera inerte, preferentemente en atmósfera de argón.

De acuerdo con realizaciones particulares, los métodos de acuerdo con la invención se repiten una o más veces.

La presente invención se refiere de ese modo a métodos para la modificación de una superficie de un sustrato inorgánico que implica la unión covalente directa de un resto o un grupo R^1 o R^1 , también denominado en el presente documento un grupo orgánico o un grupo funcional orgánico, a una superficie de dicho sustrato, mediante la aplicación de química organometálica, es decir, mediante el uso de reactivos organometálicos tales como, por ejemplo, reactivos de Grignard y reactivos de organolitio.

Una característica beneficiosa de los presentes métodos en comparación con otros métodos de modificación es la versatilidad de estos métodos hacia los posibles grupos funcionales orgánicos. Los presentes métodos permiten una amplia diversidad de tipos diferentes de modificaciones de sustrato/membrana: los presentes métodos permiten preparar materiales orgánico-inorgánicos (híbridos) con un amplio intervalo de grupos funcionales orgánicos posibles sobre una superficie de los mismos, por ejemplo grupos hidrófobos, sitios de adsorción selectiva, grupos de anclaje, etc., por medio de reacciones organometálicas sobre una matriz inorgánica que se ha pretratado, y en particular que se ha desprotonado. Los grupos funcionales orgánicos que se pueden unir covalentemente de forma directa a una matriz de acuerdo con la presente invención son muy diversos y está disponible y/o se puede sintetizar una gran

cantidad de reactivos organometálicos siguiendo enfoques generales de síntesis para reactivos organometálicos, conocidos en la técnica.

5 Por lo tanto, los presentes métodos también permiten ventajosamente una modificación/funcionalización específica de un sustrato inorgánico en función de sus usos deseados. Por ejemplo, los sustratos funcionalizados específicamente son altamente deseables para ciertas aplicaciones, por ejemplo, para su uso en procesos
 10 específicos de filtración en los que es pertinente la funcionalización superficial con el fin de aumentar flujos, mejorar la separación/selectividad, prevenir o estimular la adsorción de ciertas moléculas, crear sitios de anclaje para catalizadores/enzimas y otras moléculas u organismos. En un ejemplo, si se van a obtener sustratos altamente hidrófobos, el presente método implica, por ejemplo, la unión de un grupo o grupos con cadenas de carbono
 15 relativamente largas posiblemente en combinación con grupos funcionales metilo para prevenir el impedimento estérico. En otro ejemplo, el enlace de los restos que comprenden fluorocarbonos también es una vía adecuada para obtener sustratos hidrófobos.

20 Los presentes métodos también se aplican para la preparación de sustratos inorgánicos modificados de forma múltiple que tienen diversos restos diferentes de la misma clase o de diferentes clases unidos covalentemente de forma directa a su superficie. Esto se puede conseguir mediante funcionalización repetida y/o mediante la adición de diferentes reactivos organometálicos en la mezcla de reacción durante la etapa d) del presente método. Por lo tanto, se pueden obtener sustratos incluso más versátiles frente a grupos R^1 y sustratos más fuertemente funcionalizados.

25 En realizaciones particulares, los presentes métodos permiten la ingeniería del tamaño de poro: es decir, definir el tamaño de poro de los sustratos inorgánicos modificados. Además, tanto la ingeniería del tamaño de poro como la funcionalización/modificación se pueden realizar simultáneamente. Mediante el cambio de la longitud de las cadenas de carbono en los restos R^1 o $R^{1'}$ y/o mediante modificaciones múltiples y/o repetidas con los restos R^1 o $R^{1'}$ y/o mediante la naturaleza de los restos R^1 o $R^{1'}$, se puede disminuir el diámetro de poro de las membranas.

En otro aspecto, la invención proporciona sustratos funcionalizados orgánicos obtenibles u obtenidos llevando a cabo los métodos de acuerdo con la invención.

30 La invención proporciona sustratos funcionalizados orgánicos, en los que dicho sustrato es una membrana de filtración inorgánica que comprende un soporte hecho de material inorgánico revestido con al menos una capa de membrana de separación que comprende partículas de hidróxidos de metal de transición y/u óxidos de metal de transición en la superficie que tienen un diámetro medio de poro de 1 a 10 nm.

35 En realizaciones particulares, la invención proporciona membranas de filtración inorgánicas obtenibles con un método de acuerdo con la invención que comprenden un soporte hecho de un material inorgánico revestido con al menos una capa de membrana de separación que comprende partículas de hidróxidos y/u óxidos de metal de transición en la superficie de la cual se injerta covalentemente de forma directa un grupo funcional orgánico obtenible con el método de acuerdo con la invención. En una realización preferente, se proporciona una membrana de
 40 filtración inorgánica, en la que el grupo funcional orgánico (R^1 o $R^{1'}$) unido covalentemente de forma directa a la superficie se selecciona entre el grupo que comprende alquilo, (per)fluoroalquilo, arilo, (per)fluoroarilo y cualquier combinación de los mismos.

45 Se proporciona un sustrato funcionalizado orgánico que tiene uno o más restos R^1 o $R^{1'}$, como se definen en el presente documento, que están unidos covalentemente de forma directa a un grupo metálico sobre una superficie de dicho sustrato proporcionando de ese modo interfases orgánico-inorgánicas más estables. Este tipo de unión covalente directa de los restos R^1 o $R^{1'}$ a una superficie de un sustrato mejora en gran medida la estabilidad del sustrato obtenido cuando se aplica a una amplia diversidad de condiciones de preparación, aplicación y limpieza. La estabilidad mejorada de los sustratos modificados superficialmente que se desvelan en el presente documento se origina a partir de un enlace covalente directo fuerte, representado por la fórmula M^1-C , refiriéndose M^1 al metal como se define en el presente documento, y preferentemente a un metal de transición del grupo IVb, comprendido dentro de dicho sustrato, y refiriéndose C a un átomo de carbono en un grupo R^1 o $R^{1'}$ como se define en el presente documento, en el que dicho grupo R^1 o $R^{1'}$ está unido covalentemente de forma directa a través de un átomo de carbono al centro metálico sobre la superficie de los sustratos. Por lo tanto, se evita en gran medida la rehidrólisis y la ruptura del enlace de los restos R^1 o $R^{1'}$ unidos y no se produce la lixiviación de los grupos funcionales orgánicos de R^1 o $R^{1'}$. En comparación con otras membranas cerámicas modificadas, las membranas cerámicas modificadas superficialmente de acuerdo con la presente invención son más versátiles hacia el tipo y la cantidad de grupos funcionales R^1 o $R^{1'}$ diferentes y podrán resistir condiciones más críticas incluso en una cobertura submonocapa, tal como, por ejemplo, más corrientes de disolvente, incluyendo agua y alcoholes, por ejemplo durante tiempos más prolongados, y por ejemplo también a temperaturas elevadas, lo que permite aplicaciones de los presentes sustratos a una amplia diversidad de condiciones y composiciones de alimentación.

50 En comparación con otras técnicas conocidas habitualmente en la técnica, los métodos de acuerdo con la presente invención proporcionan la unión covalente directa de los grupos funcionales orgánicos a la superficie de la matriz. El enlace M^1-C resultante no incluye un puente de oxígeno, que es contrario a los métodos conocidos habitualmente. Esto mejora en gran medida la estabilidad del sustrato obtenido. En comparación con el injerto, por ejemplo, de

organominerales tales como organosilano, que por lo general forman un enlace covalente M-O-Si-R, la estabilidad del enlace covalente M-R con el método de acuerdo de la presente invención proporciona un enlace que no es hidrolizable y proporciona por lo tanto una membrana altamente estable y altamente eficaz.

5 Los sustratos modificados superficialmente obtenidos u obtenibles llevando a cabo un método de acuerdo con la invención tienen un alto grado de funcionalización y se pueden funcionalizar de una forma ajustable dirigida. Además, las membranas modificadas superficialmente obtenidas u obtenibles llevando a cabo un método como se desvela en el presente documento muestran una estabilidad mejorada, es decir, muestran menores cantidades de grupos funcionales orgánicos que se lixiviarán de las membranas cuando se usen bajo ciertas condiciones de temperatura o disolvente. Las membranas modificadas superficialmente que se desvelan en el presente documento son por lo tanto adecuadas para su uso en diversos campos técnicos, biotecnológicos, farmacéuticos, alimentarios y médicos.

15 En vista de lo expuesto anteriormente, en otro aspecto más, la invención se refiere al uso de un sustrato funcionalizado orgánico de acuerdo con la invención o de una membrana de filtración inorgánica de acuerdo con la invención. En realizaciones particulares, la invención se refiere al uso de un sustrato funcionalizado orgánico de acuerdo con la invención o de una membrana de filtración inorgánica de acuerdo con la invención en procesos de filtración y/o adsorción y/o separación.

20 En realizaciones particulares, la invención se refiere al uso de un sustrato funcionalizado orgánico de acuerdo con la invención o de una membrana de filtración inorgánica de acuerdo con la invención como soporte, por ejemplo para sistemas de catalizador, para sistemas enzimáticos, para moléculas u organismos, etc.

25 Otros beneficios, ventajas y usos de la invención serán evidentes tras la lectura y la comprensión de la memoria descriptiva que se da posteriormente.

Figuras

30 La **Figura 1** muestra las mediciones de análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 1A) y las correspondientes mediciones de gradiente diferencial de temperatura (DTG) (Figura 1 B) de TiO₂ en polvo sin tratar (a), TiO₂ en polvo pretratado con BuOH (b) y TiO₂ en polvo modificado con C₁ después de pretratamiento con BuOH (c).

35 La **Figura 2** muestra las mediciones de espectros fotoacústicos (PAS) de TiO₂ en polvo sin tratar (a), TiO₂ en polvo pretratado con MeOH (b), TiO₂ en polvo pretratado con BuOH (c), TiO₂ en polvo modificado con C₅ después del pretratamiento con MeOH (d) y TiO₂ en polvo modificado con C₅ después de pretratamiento con BuOH (e).

La **Figura 3** muestra los espectros DRIFT medidos para TiO₂ en polvo sin tratar (a), TiO₂ en polvo modificado con C₁ después de pretratamiento con BuOH (b) y TiO₂ en polvo pretratado con BuOH (c).

40 La **Figura 4** muestra las mediciones de espectros fotoacústicos (PAS) de TiO₂ en polvo modificado con C8 modificado en dietil éter (a), TiO₂ en polvo modificado con C8 modificado en THF (b), y TiO₂ en polvo modificado con C8 modificado en CPME (c), todo después de pretratamiento con BuOH.

La **Figura 5** muestra las mediciones de gradiente diferencial de temperatura (DTG) de la parte de alta temperatura de TiO₂ en polvo modificado con C8 (a) y TiO₂ en polvo modificado con C8F (b) después de pretratamiento con BuOH.

45 La **Figura 6** muestra los espectros DRIFT medidos para TiO₂ en polvo modificado con C8F (a) y TiO₂ en polvo modificado con C8 (b) después de pretratamiento con BuOH.

La **Figura 7** muestra las mediciones de espectros fotoacústicos (PAS) de (a) TiO₂ en polvo modificado con C₁ sin pretratamiento, (b) TiO₂ modificado con C1 sin pretratamiento después de reflujo de H₂O, (c) TiO₂ en polvo sin tratar, (d) TiO₂ en polvo modificado por silanización con DCDMS y (e) TiO₂ en polvo modificado por silanización con DCDMS después de reflujo de H₂O.

50 La **Figura 8** muestra los espectros DRIFT medidos para (a) TiO₂ en polvo modificado con C₁ sin pretratamiento, (b) TiO₂ modificado con C1 sin pretratamiento después de reflujo de H₂O, (c) TiO₂ en polvo sin tratar, (d) TiO₂ en polvo modificado por silanización con DCDMS y (e) TiO₂ en polvo modificado por silanización con DCDMS después de reflujo de H₂O.

55 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una modificación y en particular a una funcionalización de una superficie de un sustrato inorgánico, que puede tomar diferentes formas tales como, pero no limitadas a, una membrana.

60 El sustrato inorgánico de acuerdo con la presente invención se caracteriza por una estructura que se puede representar por las estructuras M¹-OH y M¹-O-M¹ en las que M¹ es un metal de transición o un metal.

65 En realizaciones particulares de la presente invención, el término "sustrato" se refiere a una "membrana". En realizaciones particulares adicionales, un "sustrato inorgánico" es una "membrana inorgánica", también denominada en el presente documento "membrana cerámica".

En una realización particular, un sustrato inorgánico, como se usa en el presente documento, es un sustrato poroso. La expresión "sustrato poroso", como se usa en la presente memoria descriptiva, se refiere a un sustrato que posee o está lleno de poros, en la que el término "poro" se refiere a una abertura o microcanal diminuto mediante el cual la materia pueden ser adsorbida o pasar a su través. Particularmente, cuando los poros permiten el paso a su través de la materia, el sustrato es probable que sea permeable.

El sustrato inorgánico de acuerdo con la invención puede estar en forma de un tubo, lámina, disco u otra forma de material natural o sintético que sea permeable a sustancias en solución o a gases. En una realización, dicho sustrato inorgánico puede tener la forma de un tubo, disco, película, monolito, fibra, fibra hueca, capilar, etc. El sustrato puede ser plano o tener formas sencillas o complejas.

La expresión "superficie", como se usa dentro del contexto de la presente invención, se entiende que comprende la superficie exterior (macroscópica) así como las superficies interiores de poros de una matriz. La superficie a la que se adhiere el grupo funcional orgánico puede ser, de ese modo, una superficie externa y/o una superficie interna del sustrato. Cuando la superficie del sólido es porosa, se pueden emplear diversos tamaños de poro dependiendo de la naturaleza del sistema.

Los términos "*modificación*" y "*funcionalización*" se usan de forma intercambiable en el presente documento y se refieren ambos al enlace covalente directo de un grupo o grupos orgánicos, también definidos en el presente documento como R^o, en realizaciones particulares, los restos R¹ y/o R¹, sobre una superficie de un sustrato como se define en el presente documento. Los términos "modificación" y "funcionalización" se refieren de ese modo a la modificación superficial de sustratos como se define en el presente documento, que implica la unión directa de grupos funcionales orgánicos sobre una superficie de tal sustrato con el fin de conseguir propiedades superficiales deseadas. El presente método permite unir prácticamente cualquier tipo de compuesto orgánico sobre una superficie de la matriz definida en el presente documento siempre que exista compatibilidad con una reacción organometálica. En este contexto, también se debería considerar que los términos y expresiones sustrato "modificado" o "*modificado superficialmente*" o "*funcionalizado*" son sinónimos y se refieren a un sustrato como se define en el presente documento, que tiene un compuesto o compuestos orgánicos unidos directamente a su superficie incluyendo la superficie de los poros dentro de la membrana a través de un enlace M¹-C.

Las expresiones "grupo R¹", "grupo R¹", "resto R¹", "resto R¹", "grupo orgánico" y "grupo funcional orgánico" se usan en el presente documento para referirse a una molécula orgánica que, cuando está unida a la superficie un sustrato, es capaz de alterar las propiedades de dicha superficie. Los grupos R¹ y R¹ se definen adicionalmente con posterioridad.

La presente invención proporciona un sustrato funcionalizado orgánico. La expresión "sustrato funcionalizado orgánico" pretende referirse a un sustrato cuyas propiedades superficiales se han cambiado o modificado (funcionalizado) mediante unión covalente directa de un grupo orgánico al mismo.

Métodos

La presente invención se refiere en un primer aspecto a métodos para la modificación de superficies de hidróxido metálico y/u óxido metálico de un sustrato inorgánico con un reactivo organometálico para obtener un sustrato funcionalizado orgánico adecuado para procesos de filtración. Los métodos de acuerdo con la presente invención se refieren a un método de modificación posterior en el que la funcionalización de la membrana se produce después de la síntesis de la membrana.

En particular, la invención proporciona un método para la modificación de una superficie de un sustrato inorgánico por unión covalente directa de al menos un grupo funcional orgánico como se define en el presente documento a la misma. El presente método se basa, al menos parcialmente, en la aplicación de reacciones con compuestos organometálicos tales como reactivos de Grignard y reactivos de organolitio que permiten la formación de un enlace covalente directo de los restos R¹ y/o R¹ como se definen en el presente documento al centro metálico proporcionado sobre una superficie de un sustrato inorgánico.

Se ha informado en la técnica que las reacciones con reactivos organometálicos se aplican a materiales inorgánicos en polvo. Por ejemplo, Tamura *et al.* (1999, J. Colloid and Interface Science, 209, 225-231) desvelan la reacción de una muestra en polvo de óxido metálico con un reactivo de Grignard para estudiar la densidad superficial de sitios hidroxilo de muestras de óxido. Sin embargo, este documento no se refiere a la posibilidad de unir los grupos orgánicos. Las ventajas de usar esta reacción para proporcionar un enlace covalente directo de grupos orgánicos sobre un sustrato es una contribución importante de la presente invención.

En realizaciones particulares, los métodos de la presente invención se refieren a la modificación de superficies de hidróxido metálico y/u óxido metálico de una membrana. No existe ningún indicio en la técnica anterior de que sea deseable llevar a cabo reacciones organometálicas en membranas inorgánicas. Por el contrario, las reacciones organometálicas se han visto incluso como muy inviables para la modificación superficial de *membranas* cerámicas, debido a su alta reactividad general y su violenta reacción con agua. Además, debido a sus propiedades fuertemente

básicas, reaccionan violentamente con protones. En vista de estas características, el uso de reacciones organometálicas en membranas de óxido metálico, y especialmente de óxido de metal de transición, parece no ser plausible e incluso parece ser desalentador en vista de la presencia de grupos hidroxilo sobre la superficie de las membranas de óxido metálico. Además, la humectabilidad de las membranas cerámicas de óxido de metal de transición como se define en el presente documento es muy rápida, incluso del orden de segundos. De ese modo, la superficie de tal membrana cerámica se cubriría rápidamente con agua adsorbida, y esto haría que se produjeran reacciones organometálicas con el agua adsorbida superficialmente en lugar de con los centros metálicos proporcionados en la superficie de la membrana.

No obstante, los presentes Solicitantes acaban de establecer sorprendentemente y con éxito un método que implica la unión covalente de grupos funcionales orgánicos a una superficie de un sustrato inorgánico como se define en el presente documento usando química organometálica, incluso aunque las características de los sustratos inorgánicos que se definen en el presente documento, y las condiciones de las reacciones organometálicas se alejen de las enseñanzas de tal aplicación.

En realizaciones particulares de la invención, el presente método previene sustancialmente la humectación de una superficie de un sustrato inorgánico y da lugar a la retirada de los grupos hidroxilo de la superficie o superficies de tales sustratos en combinación con medidas prácticas para asegurar las condiciones de sequedad durante la modificación/funcionalización.

Además, el método de funcionalización permite la funcionalización de la superficie de diversas formas de sustratos inorgánicos incluyendo membranas tubulares, fibras huecas, y otras. Por lo tanto, se pueden modificar diversos tipos de sustratos inorgánicos disponibles en la industria y producir a la escala industrial pertinente. Generalmente, los sustratos que se puede modificar de acuerdo con la presente invención comprenden partículas de hidróxidos de metal (de transición) y/u óxidos de metal (de transición) que tienen en la superficie un diámetro medio de poro de 1 a 10 nm o mayor.

Algunos ejemplos de sustratos inorgánicos que se pueden modificar de acuerdo con un método de la presente invención incluyen, por ejemplo, pero no se limitan a:

- un sustrato de óxido de zirconio que tiene un tamaño de poro de 3 nm o un sustrato de óxido de titanio que tiene un tamaño de poro de 5 nm (adquirible en Inoceramic);
- un sustrato de óxido de titanio con valor de corte de 5 o 10 kDalton (tamaño de poro en promedio de 3 a 6 nm) (adquirible en Atech);
- un sustrato de óxido mixto (óxido de titanio + óxido de zirconio) con valor de corte de 5 o 10 kDalton (tamaño de poro en promedio de 3 a 6 nm) (adquirible en Atech);
- un sustrato de óxido de titanio con valor de corte de 1, 3, 5 o 8 kDalton (tamaño de poro en promedio de 1 a 5 nm) (adquirible en Tami Industries).

En particular, el método para la modificación de las superficies de hidróxido y/u óxido metálico de un sustrato inorgánico comprende las etapas de:

- a) secar el sustrato inorgánico al vacío,
- b) retirar los protones del sustrato inorgánico seco haciéndolo reaccionar con un reactivo, el reactivo es preferentemente un alcohol,
- c) retirar el exceso de alcohol,
- d) hacer reaccionar el sustrato seco obtenido en la etapa c) en presencia de un disolvente seco con un reactivo organometálico, y
- e) lavar opcionalmente y secar adicionalmente el sustrato funcionalizado orgánico obtenido.

A continuación se describirá el método por referencia a sus diferentes etapas.

En una realización opcional, el método comprende la etapa sellar el sustrato antes de someterlo a una etapa de secado, como se ha definido anteriormente. "Sellar", como se usa en el presente documento, implica la aplicación de un sello al menos sobre algunas partes del sustrato. Por ejemplo, se pueden sellar las extremidades de una membrana tubular. El sellado se realiza preferentemente con un material resistente a los disolventes. Tales materiales se conocen bien en la técnica y comprenden, por ejemplo, teflón o vidrio. Los métodos de sellado se conocen bien en la técnica y por lo tanto no se desvelan con detalle en el presente documento.

La etapa de sellado, si se aplica, se debería llevar a cabo antes del método de modificación, dado que aplicar un sello a un sustrato requiere un tratamiento a temperatura elevada, generalmente superior a 350 °C, y a tales temperaturas se pueden comenzar a descomponer algunos grupos orgánicos. Además, de forma ventajosa, el

tratamiento térmico para el sellado puede inducir la retirada de algunos de los grupos OH sobre una superficie de la membrana mediante reacciones de deshidrólisis dando como resultado menos protones en la superficie de las membranas que son capaces de interferir con la modificación organometálica.

5 La etapa a) de los métodos de acuerdo con la invención comprende secar el sustrato inorgánico. Es preferente que dicho sustrato se seque al vacío y a temperaturas elevadas para retirar tanta agua adsorbida superficialmente como sea posible. En un ejemplo, esta etapa de secado se lleva a cabo a una temperatura de al menos 60 °C durante al menos 2 horas con un vacío de al menos 200 mbar. Por ejemplo, la etapa de secado se puede llevar a cabo una temperatura entre 60 y 300 °C y, por ejemplo, entre 75 y 200 °C, durante 2 a 24 horas, y por ejemplo durante 4 a 10 20 horas. La etapa de secado se puede llevar a cabo con un vacío preferentemente entre 10^{-5} mbar y 0,2 bar, dependiendo del sistema experimental, siendo lo más preferente al menos 10^{-3} mbar. Después de la etapa de secado, el sustrato seco se mantiene tan seco como sea posible durante el método de modificación restante.

15 En la **siguiente etapa b)**, los protones del sustrato inorgánico seco obtenido en la etapa a) se retiran haciéndolos reaccionar con un reactivo. Esta etapa da como resultado la retirada de los protones de la superficie. En una realización preferente, se deja que el sustrato seco reaccione con un alcohol de fórmula R^2-OH en la que R^2 es un alquilo, y preferentemente un alquilo C_1-C_8 lineal, más preferentemente un alquilo C_1-C_4 lineal y lo más preferentemente un alquilo C_1 . En realizaciones particulares R^2 es un alquilo C_4 lineal.

20 Algunos ejemplos de alcoholes que son adecuados para su uso como disolvente en la etapa b) del presente método incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol (1-butanol), isobutanol (2-metil-1-propanol), sec-butanol (2-butanol), terc-butanol (2-metil-2-propanol), 1-pentanol (alcohol amílico), 1-hexanol. Los alcoholes preferentes son alcoholes de fórmula R^2-OH , en la que R^2 es un alquilo C_1-C_4 como se ha definido anteriormente, tal como, por ejemplo, metanol, propanol o butanol,

25 En una realización, la etapa b) se lleva a cabo durante al menos 1 hora, más adecuadamente durante al menos 3 horas, más adecuadamente durante más de 12 horas, y preferentemente durante al menos 24 horas y lo más preferentemente durante al menos 48 horas a aproximadamente la temperatura de reflujo de dicho alcohol.

30 Preferentemente, la etapa b) se lleva a cabo en una atmósfera inerte, es decir, exenta de agua, por ejemplo en atmósfera de argón, nitrógeno, aire seco. Preferentemente, la etapa b) se lleva a cabo en atmósfera de argón.

35 De forma ventajosa, el tratamiento con alcohol de una sustancia inorgánica de acuerdo con la invención permite reemplazar los protones que interfieren, es decir, los protones de funciones ácidas tales como "H" en "-OH". La superficie del sustrato obtiene de ese modo una configuración M^1-O-R^2 , en la que M^1 representa un metal o un metal de transición del sustrato como se define en el presente documento, O representa oxígeno y R^2 representa la cadena alquilo del alcohol aplicado como se ha definido anteriormente.

40 Además, el pretratamiento con alcohol de una matriz inorgánica de acuerdo con la invención permite introducir cadenas de carbono hidrófobas sobre una superficie de la matriz, que disminuirá la humectabilidad (rehumectabilidad) de la membrana y ralentizará la adsorción de agua sobre tal superficie de la membrana.

45 Después de la reacción, el disolvente de alcohol aplicado en la etapa b) se separa del sustrato pretratado y preferentemente se recupera. En una realización ventajosa, el disolvente de alcohol aplicado en la etapa b) se puede reutilizar en otro pretratamiento si se seca, por ejemplo, haciéndolo pasar sobre un tamiz molecular. Por ejemplo, se puede añadir un tamiz molecular a la botella de recuperación del alcohol recuperado.

50 En realizaciones particulares, la etapa b) se lleva a cabo en condiciones que permiten un contacto suficiente de dicho alcohol con una superficie de dicho sustrato. Por ejemplo, dichas condiciones se pueden obtener por agitación, por ejemplo, por agitación y/o sacudida y/o circulación y/o filtración de dicho alcohol a través de dicho sustrato, y/o por agitación, por ejemplo por agitación y/o sacudida, de dicha membrana través de dicho alcohol.

55 En realizaciones particulares, el sustrato se mantiene en condiciones de reacción sustancialmente secas durante la etapa b). La expresión "condiciones de reacción sustancialmente secas", como se usa en el presente documento, se refiere a una presencia de agua minimizada durante la etapa del método, y preferentemente se refiere a condiciones durante dicha etapa del método en las que el agua está completamente ausente. Las condiciones de reacción sustancialmente secas previenen considerablemente y/o ralentizan la rehumectación del sustrato inorgánico durante esta etapa del método. Para obtener condiciones de reacción sustancialmente secas durante la etapa b), se pueden tomar diferentes medidas. Por ejemplo, en una realización, el presente método incluye introducir, en particular hacer burbujear a un gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón, a través del alcohol aplicado en la etapa b). En otra realización, el presente método comprende la etapa de poner en contacto, preferentemente de forma periódica, el sustrato inorgánico con un gas inerte, por ejemplo, nitrógeno o argón, durante la etapa b).

65 En la **siguiente etapa c)**, se retira el exceso de reactivo. Más particularmente, esto se consigue por secado del sustrato inorgánico obtenido en la etapa b). En realizaciones particulares de la etapa c), el sustrato inorgánico obtenido en la etapa b) se seca al vacío para retirar todo el alcohol excesivo y obtener una membrana seca. El

secado del sustrato en esta etapa permite minimizar la hidrólisis de los restos $-O-R^2$ obtenidos durante la etapa b) en restos $-OH$. Es altamente preferente que se retire todo el alcohol con el fin de evitar reacciones secundarias. Preferentemente, el "sustrato seco" obtenido en esta etapa del presente método no contiene sustancialmente ninguna cantidad de agua adsorbida superficialmente.

5 En realizaciones particulares, la etapa c) se lleva a cabo a una temperatura que es menor que el punto de ebullición de dicho alcohol. En un ejemplo, la etapa c) del presente método se lleva a cabo a una temperatura igual que el punto de ebullición del disolvente menos aproximadamente 10 o 20 grados. En general, la etapa c) del presente método se lleva a cabo a una temperatura de al menos 60 °C durante al menos 2 horas, con un vacío de al menos 100 mbar. La etapa de secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura entre 60 y 175 °C y por ejemplo entre 75 y 125 °C, durante 2 a 24 horas, y por ejemplo durante 4 a 20 horas, con un vacío preferentemente entre 10^{-5} mbar y 0,2 bar, dependiendo del sistema experimental, siendo lo más preferente al menos 10^{-3} mbar. Las condiciones de reacción aplicadas en la etapa c) se seleccionan cuidadosamente para evitar la retirada de los restos R^2 , introducidos sobre la superficie del sustrato durante la etapa b), que solo están unidos débilmente y al mismo tiempo asegurar la retirada de los alcoholes que contienen grupos OH y que causan reacciones secundarias que son perjudiciales para la funcionalización.

El realizaciones particulares de los métodos de la invención, el sustrato inorgánico obtenido en la etapa c) se deja que se enfríe, preferentemente hasta una temperatura inferior al punto de ebullición del disolvente que se aplicará en la etapa d) y preferentemente a temperatura ambiente, en atmósfera inerte, por ejemplo, de nitrógeno, de argón o aire seco, antes de tratarse adicionalmente.

En la **siguiente etapa d)**, el sustrato inorgánico obtenido en la etapa c) se deja reaccionar con al menos un reactivo organometálico en presencia de un disolvente seco. El realizaciones particulares, esto se lleva a cabo en atmósfera inerte.

Las expresiones "disolvente seco" y "disolvente secado" son sinónimas y se refieren a un disolvente que no tiene sustancialmente ningún contenido de agua. En una realización, el disolvente seco que se aplica durante la etapa d) se refiere a un disolvente que se ha secado, por ejemplo haciendo pasar dicho disolvente sobre un tamiz molecular tal como, por ejemplo, zeolita antes de usarse de acuerdo con técnicas que se conocen bien en la técnica. Los disolventes que se pueden usar en la etapa d) de la presente invención comprenden cualquier tipo de disolvente que no reaccione con los reactivos organometálicos aplicados y preferentemente que no reaccionen con la membrana inorgánica. En una realización preferente, dicha etapa d) se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado entre el grupo que comprende, pero no se limita a, éteres tales como THF (tetrahidrofurano), metil-THF, dietil éter, terc-butil metil éter, ciclopentil metil éter, 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, etc. Esto se realiza preferentemente en condiciones de reactivo en exceso, más preferentemente con más de un 5 % a un 20 % de exceso de reactivo organometálico por grupo hidroxilo $-OH$ individual del sustrato inorgánico después de la etapa a). Los disolventes secos adecuados también se pueden adquirir en el mercado con el nombre comercial "seccosolve" o cualquier otro nombre comercial conocido por el experto en la materia.

La presente etapa implica hacer reaccionar el sustrato obtenido en el etapa c) en presencia de un disolvente con al menos un reactivo organometálico. Un reactivo organometálico, como se usa en el presente documento, puede estar representado por la fórmula R^1-M^2 o la fórmula R^1-M^2-X o la fórmula $R^1-M^2-R^1$, en las que R^1 y R^1 son restos como se definen en el presente documento posteriormente, M^2 es un metal seleccionado entre el grupo Ia o IIa, más particularmente seleccionado entre Li y/o Mg, y en las que X es un halógeno. R^1 y R^1 pueden ser idénticos o diferentes. Un reactivo de organolitio es un compuesto organometálico con un enlace directo entre un átomo de carbono y un átomo de litio y se puede representar mediante la fórmula general R^1-Li en la que R^1 es un resto como se define en el presente documento posteriormente. Un reactivo de organomagnesio (reactivo de Grignard) es un compuesto organometálico con un enlace directo entre un átomo de carbono y un átomo de magnesio y se puede representar mediante la fórmula general R^1-Mg-X o R^1-Mg-R^1 , en las que R^1 y R^1 son restos como se definen en el presente documento y en las que R^1 y R^1 pueden ser diferentes e idénticos, y en las que X es un átomo de halógeno, y preferentemente Br, Cl o I. El reactivo organometálico que se usa en la presente invención es más preferentemente un reactivo de Grignard.

Mediante el uso de dos o más reactivos organometálicos diferentes, el presente método permite ventajosamente unir directamente sobre una superficie de una membrana inorgánica dos o más tipos diferentes de restos, por ejemplo hidrocarburos de diferentes longitudes, grupos funcionales amino con grupos metilo protectores (es decir, estando ocupadas todas las posiciones no reactivas con grupos metilo para disminuir el impedimento estérico y mejorar la reacción), etc.

En realizaciones particulares, la etapa d) de reacción se lleva a cabo preferentemente a temperatura ambiente durante al menos entre 1 y 6 días, y preferentemente durante al menos 3 días y más preferentemente 4 días. La reacción se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Dependiendo de la estabilidad del reactivo, son preferentes las temperaturas entre la temperatura ambiente y 65 °C, siendo más preferentes las temperaturas entre 35 °C y 50 °C.

En realizaciones particulares, el sustrato inorgánico se mantiene en condiciones de reacción secas durante la etapa d). La expresión "condiciones de reacción secas", como se usa en el presente documento, indica que se evita cualquier presencia de agua durante la etapa del método. Para obtener tales condiciones se pueden tomar diferentes medidas. En una realización, la presente etapa d) se lleva a cabo en una atmósfera inerte, preferentemente una atmósfera de argón, nitrógeno o aire seco mientras además se hace burbujear argón, nitrógeno o aire seco a través del vaso de reacción. En otra realización, el presente método comprende la etapa de poner en contacto, preferentemente de forma periódica, la matriz inorgánica con un gas inerte, por ejemplo nitrógeno o argón. El disolvente se añade en una atmósfera seca como se muestra a modo de ejemplo en los ejemplos.

En realizaciones particulares, la etapa d) se lleva a cabo en condiciones que permiten un contacto suficiente de la solución de reacción que comprende uno o más reactivos organometálicos en presencia de un disolvente seco con una superficie de dicho sustrato. Por ejemplo, dichas condiciones se pueden obtener por agitación, por ejemplo por agitación y/o sacudida y/o circulación y/o filtración de la solución de reacción a través del sustrato, y/o por agitación, por ejemplo por agitación y/o sacudida, de dicho sustrato a través de dicha solución de reacción.

La **siguiente etapa e)**, es un etapa opcional en los métodos de la presente invención. En realizaciones particulares, el sustrato obtenido en la etapa d) se lava con un disolvente apropiado, apropiado para disolver los productos de reacción de la etapa d). El proceso de lavado se puede repetir si fuera necesario. Preferentemente, el lavado se realiza por medio de filtración a través de poros de membrana, en particular para evitar que los productos de reacción pudieran permanecer en el sustrato y en los poros del sustrato. Preferentemente, la filtración se realiza a presión.

En el caso de que la reacción organometálica de la etapa d) se realice con un reactivo de fórmula general R^1-M^2-X o R^1-M^2 , el lavado se realiza preferentemente con un ácido, agua y un disolvente orgánico, sucesivamente. Preferentemente, dicho ácido se selecciona entre el grupo que comprende cualquier ácido que comprenda uno o más protones tales como, por ejemplo, HCl, HBr, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 así como ácidos orgánicos tales como ácido acético, etc. Preferentemente, el ácido es un haluro de hidrógeno tal como HCl. Algunos ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son alcoholes tales como etanol, metanol, otros disolventes tales como acetona o las mezclas de los mismos. Es preferente usar un alcohol que se evapore rápidamente mientras que todavía sea soluble en agua. En el caso de los grupos opcionales perfluorocarbono, la acetona es el disolvente de lavado orgánico preferente.

En el caso de que la reacción organometálica de la etapa d) se realice con un reactivo de fórmula general $R^1-M^2-R^{1'}$, el lavado se realiza preferentemente con un éter seco, tal como THF, metil-THF, dietil éter, terc-butil metil éter, ciclopentil metil éter, 1,2-dimetoxietano, 1,4 dioxano, etc.

El método puede comprender además opcionalmente la etapa de secar el sustrato obtenido, preferentemente al vacío. En un ejemplo, el secado se lleva a cabo a una temperatura de al menos 60 °C durante al menos 2 horas, con un vacío de al menos 200 mbar. La etapa de secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura entre 60 y 300 °C, preferentemente entre 60 y 200 °C y por ejemplo entre 75 y 200 °C, y preferentemente entre 75 y 140 °C, durante 2 a 24 horas, y por ejemplo durante 4 a 20 horas, con un vacío entre 10^{-5} mbar y 0,2 bar, dependiendo del sistema experimental, siendo lo más preferente al menos 10^{-3} mbar.

En realizaciones particulares, las presentes etapas del método se repiten al menos una vez, en particular incluyendo las etapas b) a e). En particular, después de la etapa de lavado e), el proceso se puede repetir empezando con otra etapa de pretratamiento tal como el pretratamiento con alcohol. Por ejemplo, se pueden aplicar modificaciones repetidas para aumentar la naturaleza hidrófoba y la cantidad del grupo o grupos funcionales orgánicos sobre la superficie de la membrana. Esto permite unir dos o más tipos diferentes de grupos orgánicos directamente sobre una superficie de una membrana de acuerdo con la invención. Alternativamente, o en combinación con lo mismo, también se pueden unir covalentemente de forma directa diferentes tipos de grupos orgánicos por adición de dos o más reactivos organometálicos diferentes durante la etapa d) del presente método.

El resto R^1 o $R^{1'}$ aplicado en la presente invención es un grupo orgánico. Los restos R^1 o $R^{1'}$ pueden ser iguales o pueden ser diferentes e incluir A) cualquier grupo funcional que sea compatible con los compuestos organometálicos, y B) cualquier grupo funcional que no sea compatible con los compuestos organometálicos, pero en tal caso dicho grupo funcional se proporciona en una forma protegida (es decir, con un grupo protector). Los grupos protectores se conocen bien en la técnica y no se desvelan con detalle en el presente documento.

Algunos ejemplos de los restos R^1 o $R^{1'}$ incluyen, pero no se limitan a, alquilo, haloalquilo, arilo, haloarilo, aminas (aminas primarias, secundarias y terciarias), tioles, hidrocarburos quirales, etc., y cualquier combinación de los mismos.

El resto R^1 o $R^{1'}$ aplicado en la presente invención se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende:

- i) alquilo, preferentemente alquilo C_1-C_{16} , más preferentemente alquilo C_1-C_8 ;

ii) haloalquilo, preferentemente fluoroalquilo o perfluoroalquilo, más preferentemente fluoroalquilo C₁-C₁₆ o perfluoroalquilo C₁-C₁₆, más preferentemente fluoroalquilo C₁-C₈ o (per)fluoroalquilo C₁-C₈;

iii) arilo, preferentemente arilo C₆-C₁₈, más preferentemente arilo C₆-C₁₂;

iv) haloarilo, preferentemente fluoroarilo o perfluoroarilo, más preferentemente fluoroarilo C₆-C₁₈ o perfluoroarilo C₆-C₁₈, más preferentemente fluoroarilo C₆-C₁₂ o perfluoroarilo C₆-C₁₂;

y cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones puede comprender combinaciones dentro de los grupos i), ii) iii) y iv) dados anteriormente así como una combinación entre estos grupos.

En realizaciones particulares, dichos R¹ y/o R¹ se selecciona entre el grupo que comprende aminas, diaminas, triaminas, tiol, hidrocarburos quirales y cualquier combinación de los mismos. Las combinaciones pueden comprender combinaciones dentro de los grupos así como una combinación entre estos grupos.

Los restos R¹ o R¹, como se usan en el presente documento, pueden comprender moléculas lineales, ramificadas o cíclicas. Por ejemplo, el término "alquilo" se pretende que incluya alquilo lineal, ramificado así como cíclico. El término "arilo" se pretende que incluya arilo monocíclico, policíclico o heterocíclico. El término "haloalquilo" se pretende que incluya alquilo, como se define en el presente documento, sustituido con uno o más átomos de halógeno. El término "(per)fluoroalquilo" se pretende que incluya alquilo, como se define en el presente documento, sustituido con uno o más átomos de flúor. El término "haloarilo" se pretende que incluya arilo, como se define en el presente documento, sustituido con uno o más átomos de halógeno, preferentemente sustituido con entre 1 y 5 átomos de halógeno. El término "(per)fluoroarilo" se pretende que incluya arilo, como se define en el presente documento, sustituido con uno o más átomos de flúor, preferentemente sustituido con entre 1 y 5 átomos de flúor.

Cada vez que se use el término "sustituido" en el contexto de la presente invención, se pretende indicar que uno o más hidrógenos o carbonos en el átomo indicado en la expresión que usa "sustituido" se reemplazan con una selección del grupo indicado, con la condición de que no se exceda la valencia normal el átomo indicado, y que la sustitución dé como resultado un compuesto químicamente estable, es decir, un compuesto que sea suficientemente robusto para sobrevivir al aislamiento en un grado de pureza útil a partir de una mezcla de reacción.

Sustrato funcionalizado orgánico

La presente invención proporciona un sustrato funcionalizado orgánico obtenible llevando a cabo un método de acuerdo con la presente invención.

En realizaciones particulares, el sustrato funcionalizado orgánico está en forma de la membrana. Un sustrato funcionalizado orgánico, tal como una membrana, de acuerdo con la invención puede ser un tubo, disco, película, monolito, fibra, fibra hueca, capilar, etc.

En una realización, dicho sustrato funcionalizado orgánico es una membrana de filtración inorgánica o una membrana de filtración cerámica. Para los fines de la presente invención, la expresión "membrana de filtración inorgánica" o "membrana de filtración cerámica" se pretende que incluya membranas inorgánicas que se pueden usar para microfiltración, ultrafiltración o nanofiltración. La técnica usada más habitualmente para preparar tales membranas de filtración consiste en depositar una o más capas selectivas de unos pocos cientos de nanómetros o menos de espesor, que constituyen la capa de filtración, sobre un sustrato de soporte macroporoso que proporciona la resistencia mecánica. La capa de filtración se obtiene habitualmente depositando óxidos minerales sobre el sustrato, seguido de un tratamiento térmico final.

Los metales (M¹) en los hidróxidos metálicos u óxidos metálicos que forman las capas de membrana de separación mencionadas anteriormente, en particular los que se modifican mediante enlace covalente directo, se pueden seleccionar, por ejemplo, entre aluminio, titanio, estroncio, itrio, lantano, zirconio, hafnio, torio, hierro, y manganeso y diversas mezclas posibles de los mismos. Las capas de membrana de separación mencionadas anteriormente se forman preferentemente a partir de un óxido u óxidos de metal de transición. En general, son preferentemente de óxido de titanio y/u óxido de zirconio.

En realizaciones particulares, la invención proporciona un sustrato funcionalizado orgánico, en el que dicho sustrato es una membrana de filtración cerámica que comprende un soporte hecho de un material inorgánico revestido con al menos una capa de membrana de separación que tiene un tamaño medio de poro de 1 a 10 nm. En un ejemplo preferente, dicho metal es preferentemente un metal de transición del Grupo IVb o las mezclas de los mismos. Más preferentemente, dicho metal de transición es titanio y/o zirconio.

En realizaciones particulares, la invención proporciona una membrana de filtración inorgánica - también denominada membrana de filtración cerámica en el presente documento - obtenible u obtenida con el método de acuerdo con la invención que comprende un soporte hecho de un material inorgánico revestido con al menos una capa de membrana de separación que comprende partículas de metal sobre el que se injerta covalentemente de forma

directa un grupo funcional orgánico (R^1 o $R^{1'}$). Dicho metal es preferentemente un metal de transición del Grupo IVb o las mezclas de los mismos. Más preferentemente, dicho metal de transición es titanio y/o zirconio. Dicho grupo funcional orgánico (R^1 o $R^{1'}$) es un grupo como se define en el presente documento, y se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en alquilo, fluoroalquilo, perfluoroalquilo, arilo, fluoroarilo, perfluoroarilo como se han definido anteriormente y cualquier combinación de los mismos.

La presente invención proporciona un sustrato o una membrana con propiedades superficiales modificadas que tiene estabilidad química, mecánica, térmica e hidrotérmica satisfactorias. La alta estabilidad se origina a partir de un enlace covalente directo de los restos R^1 o $R^{1'}$ como se definen en el presente documento al centro metálico (M^1) en lugar de a través de uniones hidrolizables o lixiviables tal como se describe en la técnica anterior.

Se pueden usar diferentes técnicas para caracterizar los sustratos o las membranas modificadas de acuerdo con la presente invención.

Como conoce el experto en la materia, no es fácil analizar directamente los cambios en la superficie de una capa superficial de membrana modificada, tanto si la modificación se realiza mediante los procedimientos de acuerdo con la presente invención, como en el caso de modificación con otras técnicas conocidas en el estado de la técnica (por ejemplo, silanización). Esto se debe al hecho de que la modificación tiene lugar en los poros de la capa superior delgada, mientras que la masa de la membrana (soporte y capas intermedias) no se modifica o casi no lo hace. Por lo tanto, para todas las técnicas de caracterización que caracterizan el total del material de membrana, la presencia del soporte de membrana mucho más grueso enmascara las propiedades de la capa superior de membrana (por ejemplo, análisis termogravimétrico TGA, y determinación del tamaño de poro mediante adsorción de N_2). Otras técnicas que analizan solo un espesor limitado de la membrana, pueden tener problemas con la curvatura de una membrana tubular (por ejemplo, espectroscopía infrarroja IR, y ángulo de contacto). Por lo tanto, en el estado de la técnica, se usa muy a menudo un material de capa superficial de membrana sin soportar con el fin de caracterizar las propiedades de la capa superior de membrana soportada. Este material de capa superior sin soportar se prepara exactamente de la misma forma que la capa superior de membrana soportada (exactamente el mismo procedimiento sol-gel, exactamente la misma cantidad de aglutinante y exactamente los mismos tratamientos térmicos). La caracterización exhaustiva de este material de capa superior de membrana sin soportar modificado de acuerdo con la presente invención se describe en los ejemplos 1 a 5. Los métodos de caracterización empleados en estos ejemplos son TGA, espectroscopía IR y ensayos de lixiviación.

El análisis termogravimétrico (TGA) se aplica para determinar la cantidad de grupos funcionales orgánicos sobre la superficie de la membrana así como la estabilidad térmica de los grupos funcionales unidos directamente. Las temperaturas en las que se produce pérdida de peso dan información de la fuerza de la unión sobre la superficie y proporcionan indicaciones de la estabilidad del grupo funcional unido. Si la pérdida de peso se produce a temperaturas mayores, están presentes enlaces más estables. La temperatura dependerá del tipo de resto R^1 . Por ejemplo, para los alquilos cortos la temperatura será habitualmente mayor de 430 °C, como también es evidente a partir de los ejemplos 1-5. Esta estabilidad térmica dará información indirecta de la fuerza de la unión del átomo de carbono al centro metálico M^1 . Al ser una técnica en masa, TGA no es aplicable a membranas modificadas.

La espectroscopía infrarroja (IR) se aplica para determinar la presencia de grupos funcionales orgánicos unidos covalentemente de forma directa a la superficie de los poros de óxido metálico. Como se muestra en los ejemplos 1 a 5, la presencia de enlaces M^1 -C directos se muestra mediante picos específicos en los espectros IR. Por ejemplo, para la unión Ti-C directa en el caso de modificación de TiO_2 es representativo y habitual un pico de IR a 1209 cm^{-1} con un hombro a 1240 cm^{-1} . Además de los picos relacionados con la unión M^1 -C directa, también se pueden observar picos específicos del grupo funcional a longitudes de onda altas (espectroscopía IR fotoacústica, PAS-IR) y bajas (DRIFT, espectroscopía IR de reflectancia difusa por transformada de Fourier) tal como se muestra a modo de ejemplo en el ejemplo 4. La posición y la intensidad de las bandas IR a las longitudes de onda mencionadas anteriormente en el material modificado no cambian tras agitación en agua o alcohol a temperatura ambiente, como se observa en el ejemplo 5. Es difícil usar IR en membranas tubulares modificadas debido a la curvatura de la superficie de la membrana. Una solución a este problema es el uso de membranas planas o el uso de una versión relativamente nueva de la técnica IR, micro ATR-IR (IR de reflexión total atenuada) que usa un microscopio para determinar una mancha limitada en la superficie de una matriz que se somete a la radiación IR. Por lo tanto, esta técnica no es problemática para una superficie de membrana curvada.

Los ensayos de lixiviación se pueden llevar a cabo por agitación/contacto del material de capa superior de membrana sin soportar modificado, modificado de acuerdo con la invención, en/con agua, un alcohol o cualquier otro medio en el que se necesite someter a ensayo la estabilidad, a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas durante entre 1 y 24 horas o más si se requiere. Se pueden aplicar mediciones de IR para determinar los cambios antes y después del ensayo de lixiviación. Por lo tanto, estos ensayos determinan la estabilidad del material modificado. Como se muestra en el ejemplo 5, la estabilidad de la modificación de acuerdo con la presente invención es mucho mayor que la modificación de acuerdo con la silanización del estado de la técnica. Los ensayos de lixiviación también se pueden llevar a cabo en membranas modificadas. Los cambios se pueden caracterizar a continuación mediante micro ATR-IR o siguiendo el comportamiento del flujo antes y después de la lixiviación. En el caso de lixiviación, el comportamiento del flujo evoluciona en función del tiempo hacia los valores medidos para una

membrana sin modificar.

Las mediciones de flujo no analizan directamente la modificación de la superficie de la membrana, pero son una forma perfecta para determinar el efecto de la modificación de la membrana en el rendimiento de la membrana. En el caso de una modificación hidrófoba, por ejemplo, con cadenas alquilo largas, aumentará el flujo de disolventes apolares, mientras que el flujo de disolventes polares disminuirá. Esto se muestra en el ejemplo 7. Otra técnica de caracterización indirecta que determina el efecto de la modificación de membrana en el rendimiento de membrana es una medición de corte de peso molecular. En el caso de una modificación con grupos funcionales suficientemente largos, el corte de peso molecular disminuirá con claridad, como se describe en el ejemplo 8. Usando hidrofobicidad, también se pueden medir los cambios en el ángulo de contacto, que indica el grado de modificación e hidrofobicidad de la superficie con respecto a la membrana antes de la modificación.

Vaso de reacción

En el presente método, las etapas b) a d) se pueden llevar a cabo especialmente en un vaso de reacción, y preferentemente en un vaso de reacción que se adapta para mantener la membrana en condiciones de reacción "sustancialmente secas", y preferentemente en "condiciones de reacción secas", como se ha definido anteriormente. La etapa e) se lleva a cabo preferentemente por filtración y por lo tanto, en general, no se ejecuta dentro de ningún vaso de reacción. El secado también se puede llevar a cabo fuera del vaso de reacción, por ejemplo, en un horno de secado/vacío.

En una realización, se proporciona un vaso de reacción que se ajusta a la forma de la membrana. Esto permite limitar la cantidad de disolventes utilizados durante el pretratamiento y la funcionalización. Además, esto permite usar una cantidad limitada de reactivos organometálicos (reactivos de Grignard o reactivos de organolitio) y disolventes durante el método. El uso de un vaso de reacción adaptado permite además llevar a cabo la reacción en condiciones secas óptimas.

En realizaciones particulares, el vaso de reacción comprende equipo que permite mantener condiciones de reacción (sustancialmente) secas, como se ha definido anteriormente.

Algunos ejemplos de tal equipo incluyen, pero no se limitan a:

- medios para la introducción de gas inerte, tal como, por ejemplo, argón o nitrógeno, en dicho vaso,
- medios para remover y/o agitar dicho vaso y cualquier disolvente y/o solución de reacción contenido en el mismo,
- medios para la introducción de disolventes y soluciones de reacción como se definen en el presente documento en el vaso en condiciones inertes,
- medios para remover y/o agitar una membrana cerámica como se define en el presente documento contenida en dicho vaso.

Usos

El sustrato de acuerdo con la invención y obtenido u obtenible llevando a cabo el presente método encuentra numerosos usos en los campos técnico, biotecnológico y médico.

En realizaciones particulares, la presente invención se refiere por lo tanto al uso de sustratos o membranas como se definen en el presente documento en procesos de filtración y/o separación, tales como, por ejemplo, procesos de separación, tales como procesos de ultrafiltración, nanofiltración, pervaporación o contactores de membrana. Otras aplicaciones útiles son en procesos de limpieza de aire para la retirada de partículas de polvo o compuestos orgánicos volátiles.

En realizaciones particulares, la presente invención se refiere por lo tanto al uso de sustratos o membranas como se definen en el presente documento como soporte en aplicaciones catalíticas.

En realizaciones particulares, la presente invención se refiere por lo tanto al uso de sustratos o membranas como se definen en el presente documento como soporte en aplicaciones enzimáticas.

En un ejemplo, por medio de una modificación de acuerdo con la presente invención, se puede cambiar el carácter de la membrana, por ejemplo de hidrófilo a hidrófobo. Tales membranas cerámicas hidrófobas se pueden aplicar en procesos de separación no acuosos, por ejemplo la separación y purificación de aceite comestible (industria alimentaria), para la separación y reutilización de catalizadores homogéneos (industria farmacéutica) o para intercambio de disolvente (industria química).

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de una capa de membrana de TiO₂ sin soportar modificada de acuerdo con la invención

5 Se produjo una capa de membrana de TiO₂ sin soportar por preparación de un sol coloidal como se usa habitualmente para preparar capas superiores de membrana de TiO₂ con un tamaño de poro de 3 a 5 nm. La receta de tal preparación se conoce en la técnica, y se puede encontrar, por ejemplo, en la siguiente publicación: T. Van Gestel, C; Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. Van der Bruggen, G. Maes, J. Membr. Sci., 207, 2002, pág. 73-89. Específicamente, para este ejemplo, se produjo un sol coloidal por hidrólisis de tetra-isopropóxido de Ti (Ti(OC₃H₇)₄) (TTI, suministrado por Acros Organics). La peptización del sol se obtuvo usando HNO₃. Posteriormente, se añadió la misma cantidad de disolvente extra y aglutinante como en el caso de la preparación de las capas superiores de membrana mesoporosas de TiO₂ reales. Sin embargo, en lugar de revestir por inmersión el soporte de membrana poroso con este sol que contiene aglutinante diluido como se realiza cuando se prepara una membrana, este sol se vertió en una placa de Petri, y se dejó secar a temperatura ambiente durante 15 48 h. Finalmente, esta capa de gel seco se calcinó durante 3 h a 470 °C, como es la calcinación habitual para una capa superior de membrana soportada.

20 Como se conoce en el estado de la técnica, este procedimiento, idéntico al procedimiento para producir capas superiores de membrana soportadas, garantiza que el material de la capa de membrana sin soportar producido siguiendo este procedimiento sea muy similar al material de la capa superior de membrana soportada (tamaño de poro similar, cantidad similar de grupos OH superficiales, fase cristalina de TiO₂ similar, etc.). La caracterización de este material de membrana sin soportar es mucho más sencilla que directamente en el material de membrana soportado, dado que para una gran cantidad de técnicas de caracterización la presencia del soporte de membrana mucho más grueso enmascara las propiedades de la capa superior de membrana. Por lo tanto, en el estado de la técnica, este material de membrana sin soportar se usa con mucha frecuencia con el fin de caracterizar las propiedades de la capa de membrana soportada.

30 La capa de membrana de TiO₂ sin soportar producida como se ha descrito anteriormente, se trituró en un mortero con el fin de obtener polvo fino. Este polvo se modificó de acuerdo con el método que se desvela en el presente documento de patente, como sigue a continuación. Se pusieron de tres a cuatro gramos del polvo en un vaso reactor de vidrio seco. Posteriormente, el polvo se secó durante una noche por calentamiento del vaso reactor hasta 190 °C y aplicando un vacío de $< 5 \times 10^{-4}$ mbar (etapa a). A continuación, el polvo se pretrató con BuOH (etapa b). A esto se añadieron 100 ml de BuOH (1-butanol, extra puro al 99 %, Acros Organics) en el vaso mientras se evitaba la hidratación del polvo haciendo fluir argón a través del vaso a ciertos intervalos de tiempo. El butanol se agitó vigorosamente y se calentó a la temperatura de reflujo (85 °C). El polvo se calentó a reflujo en la solución de butanol durante 48 horas con agitación con el fin de obtener la eterificación de los grupos funcionales -OH en el polvo. El polvo pretratado como tal se filtró sobre un filtro de Macherey-Nagel (MN-640 w) y se secó a 60 °C al vacío ($< 10^{-3}$ mbar) (etapa c). Medio gramo de este polvo se puso de nuevo en un vaso reactor de vidrio seco con una parte superior de tres bocas y se modificó adicionalmente con bromuro de metil organomagnesio en dietil éter (Sigma Aldrich, 3,0 M en dietil éter) (etapa d). A esto se añadieron 30 ml de dietil éter anhidro $\geq 99,7$ % (Sigma-Aldrich) en el vaso de reacción que contenía el polvo seco. Después de esto, el vaso de reacción se montó en un sistema de reflujo y se instaló un embudo de goteo seco con un tabique de separación en una boca del vaso de reacción. Además, se inició un flujo de argón y se hizo burbujear a través del vaso de reacción. La solución de reacción se agitó por agitación mientras se hacía fluir un flujo constante de argón durante 30 minutos. A continuación, se añadieron 6 mmol de reactivos de bromuro de metil organomagnesio al vaso (mientras se agitaba) a través del embudo de goteo que se hizo fluir de forma continua con argón. Los reactivos organometálicos se añadieron a través del tabique de separación y con la ayuda de una jeringa hermética a gas. Después de la adición de los reactivos de bromuro de metil organomagnesio, se detuvo el flujo de argón constante para evitar una fuerte evaporación del disolvente. Sin embargo, el flujo se restauró brevemente cada pocas horas. El polvo se trató durante 50 3 días en esta solución de reacción a temperatura ambiente con agitación constante. La modificación satisfactoria del polvo se puede determinar visualmente: el polvo obtiene un color gris oscuro-negro debido a la presencia de compuestos de magnesio en los poros del polvo. Finalmente, el polvo se decantó de nuevo y se filtró sobre un filtro de Whatman, y posteriormente se lavó con HCl 1,0 M, H₂O y metanol. Después del lavado, el polvo se secó durante 55 una noche a 60 °C al vacío ($< 10^{-3}$ mbar) (etapa e).

La capa de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo sin tratar (antes de la etapa a) se denomina además de forma abreviada TiO₂ en polvo sin tratar. Los resultados del pretratamiento con BuOH (etapa a a etapa c) en TiO₂ en polvo de membrana sin soportar fueron que la mayoría de los grupos OH se reemplazaron por grupos superficiales Ti-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃, denominados además de forma abreviada TiO₂ en polvo de tratado con BuOH. Los resultados de la modificación completa (etapa a a etapa e) en TiO₂ en polvo de membrana sin soportar fueron que la mayoría de los grupos OH se reemplazaron por grupos superficiales Ti-CH₃, denominados además de forma abreviada TiO₂ en polvo modificado con C₁ después de pretratamiento con BuOH.

Ejemplo 2: características de la capa de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo de acuerdo con la invención

5 Se prepararon TiO₂ en polvo sin tratar, TiO₂ en polvo pretratado con BuOH y TiO₂ en polvo modificado con C₁ después de pretratamiento con BuOH como se describe in ejemplo 1. La figura 1A muestra el análisis termogravimétrico (TGA) y la figura 1B el correspondiente gradiente diferencia de temperatura (DTG) del TiO₂ en polvo sin tratar, el TiO₂ en polvo pretratado con BuOH y el TiO₂ en polvo modificado con C₁ después de pretratamiento con BuOH. Estos resultados muestran pérdidas de peso en diferentes regiones de temperatura. El pretratamiento con alcohol causa una pérdida de peso entre 230 °C y 430 °C, debido a la formación de enlaces Ti-O-C débiles. Después de la modificación con el compuesto de metil organomagnesio se determina una pérdida de peso por encima de 430 °C, debido a la unión metal-carbono covalente (M¹-C, en este caso Ti-C).

15 Se prepararon TiO₂ en polvo sin tratar y TiO₂ en polvo pretratado con BuOH como se describe en el ejemplo 1. De una forma similar, también se preparó TiO₂ en polvo pretratado con MeOH sustituyendo simplemente BuOH por MeOH. De una forma similar, también se preparó TiO₂ en polvo modificado con C₅ después de pretratamiento con BuOH o MeOH, sustituyendo simplemente el bromuro de metil organomagnesio por bromuro de pentil organomagnesio. En la figura 2, se presentan los resultados del infrarrojo (IR) del TiO₂ en polvo sin tratar, el TiO₂ en polvo pretratado con BuOH y MeOH y el TiO₂ en polvo modificado con C₅ después de después de pretratamiento con MeOH y BuOH. La figura 2 muestra específicamente los espectros fotoacústicos (PAS), que miden especialmente los grupos - OH libres en la superficie (3600 - 3700 cm⁻¹), y la vibración de estiramiento de C-H de los grupos orgánicos presentes (2800 - 3000 cm⁻¹). El patrón de vibración de estiramiento de las vibraciones de C-H cambia debido a la modificación de pentil organomagnesio. Este patrón también depende de la cadena de alquilo usada (diferente proporción CH₃/CH₂).

25 La modificación de alquilo organomagnesio también conduce a cambios en la región infrarroja inferior, presentada en los espectros infrarrojos de reflexión difusa por transformada de Fourier (DRIFT). La figura 3 muestra los espectros DRIFT para TiO₂ en polvo sin tratar, TiO₂ en polvo pretratado con BuOH y TiO₂ en polvo modificado con C₁ después de pretratamiento con BuOH (preparados como se describe en el ejemplo 1, pero con un pretratamiento con BuOH de solo 3 horas). Se observan dos bandas nuevas: 1155 cm⁻¹, debido al disolvente de éter adsorbido y 1209 cm⁻¹ con un hombro a 1240 cm⁻¹, debido a la modificación de alquilo, y representativo del enlace Ti-C directo. Además, se pueden observar otros enlaces, habituales del grupo alquilo aplicado (en este caso, CH₃ a 1372 y 1460 cm⁻¹) entre 1350 cm⁻¹ y 1500 cm⁻¹ y se asignan a las vibraciones de doblado de los enlaces C-H.

35 La hidrofobicidad del TiO₂ en polvo modificado aumenta con respecto al TiO₂ en polvo sin tratar y el TiO₂ en polvo pretratado con MeOH. Esto se somete a ensayo por dispersión de diferentes polvos en una mezcla 1/1 de hexano/agua. Para el TiO₂ en polvo modificado con C₈ después del pretratamiento con MeOH (preparado como en el ejemplo 1 reemplazando bromuro de metil organomagnesio por bromuro de octil organomagnesio), el material modificado con octil organomagnesio permanece en la interfase de hexano/agua, mientras que el TiO₂ en polvo sin tratar está en el fondo de la capa de agua y el TiO₂ en polvo pretratado con MeOH flota a través de la fase de agua (no se muestran los datos).

Ejemplo 3: preparación y características de capa de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo modificada de acuerdo con la invención usando diferentes disolventes

45 En este ejemplo, se modificó material de capa de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo de forma similar a como se describe en el ejemplo 1 pero en esta ocasión usando diferentes disolventes para la reacción con el bromuro de alquilo organomagnesio en la etapa d. La reacción se ejecutó mediante el método descrito en dietil éter (DEE), tetrahidrofurano (THF) y ciclopentil metil éter (CPME). Se usó MeOH como alcohol para el pretratamiento y bromuro de octil organomagnesio como compuesto de organomagnesio. Los resultados de TGA de estas capas de membrana de TiO₂ sin soportar modificadas muestran pérdidas de peso por encima de 430 °C, indicando que se formó un enlace covalente M¹-C en todos los disolventes. Los espectros de PAS-IR de estos materiales se presentan en la Figura 4 y muestran que la vibración de estiramiento del enlace C-H del grupo funcional octilo para todos los polvos.

55 Los TiO₂ en polvo modificados también se dispersaron en mezclas de agua/hexano. Todos los polvos permanecieron en la capa de la interfase de agua/hexano, probando su aumento de carácter hidrófobo debido a la presencia de cadenas de octilo en la superficie.

Ejemplo 4: preparación y características de capa de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo modificada de acuerdo con la invención usando diferentes compuestos organometálicos

65 En este ejemplo, se modificó un material de capa de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo de forma similar a como se describe en el ejemplo 1 pero en esta ocasión usando bromuro de octil organomagnesio (modificado con C₈) y bromuro de perfluorooctilmagnesio CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂MgBr (modificado con C₈F) como compuesto de organomagnesio modificador. Las reacciones se llevaron a cabo en dietil éter y el pretratamiento se realizó con BuOH.

Los resultados de DTG (véase la Figura 5) muestran para ambas modificaciones una pérdida de peso por encima de 430 °C, que indica la formación de un enlace covalente directo M¹-C. La pérdida de peso para el material modificado con perfluorooctilo es notablemente mayor debido a la mayor masa molecular de los átomos de flúor.

- 5 El TiO₂ en polvo modificado con C8F muestra varias bandas fuertes, que se originan a partir de los enlaces C-F en el intervalo inferior de los espectros IR DRIFT (véase en la Figura 6). Estas bandas de IR se conocen en la técnica por estar situadas en la región entre 1100 y 1400 cm⁻¹.

10 **Ejemplo 5: estabilidad de la capa de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo de acuerdo con la invención frente a materiales silanizados**

Este ejemplo ilustra la mejora de estabilidad de las membranas funcionalizadas preparadas de acuerdo con la presente invención con respecto a las membranas del estado de la técnica funcionalizadas mediante silanización. El material de capa de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo se modificó de forma similar a como se describe en el ejemplo 1, pero en esta ocasión no se realizó ningún pretratamiento. Por otra parte, se realizó una reacción de silanización en el material de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo como sigue a continuación: se secó 1 gramo del material de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo durante una noche en un horno a 300 °C. Posteriormente, el material se transfirió a una caja de guantes que estaba purgada constantemente con aire seco. El material se añadió a un vaso de precipitados que contenía una solución de 80 ml de tolueno seco (secado sobre tamiz molecular) y se agitó vigorosamente. Un embudo de goteo que se encontraba en la parte superior del vaso de precipitados se llenó con una mezcla de 20 ml de tolueno seco y 4 ml de DCDMS (diclorodimetilsilano). La solución de DCDMS se añadió gota a gota al vaso de precipitados y se continuó la agitación durante 1 hora. Después de esto, la solución se decantó y se filtró sobre un filtro de Whatman y se lavó tres veces con 20 ml de tolueno. Después de secado sobre el filtro, el material se transfirió a un contenedor de muestras de la instalación de vacío, se cerró herméticamente, se retiró de la caja de guantes y se secó durante una noche al vacío (< 10⁻³ mbar) a 60 °C. El material obtenido se caracterizó con enlaces claros Ti-O-Si-CH₃ unidos químicamente sobre la superficie como se analizó mediante métodos conocidos en el estado de la técnica tales como TGA, IR (PAS y DRIFT).

30 La figura 7 muestra los espectros PAS IR del material de membrana de TiO₂ sin soportar en polvo antes y después de la modificación con un reactivo de bromuro de metilmagnesio de acuerdo con la presente invención así como después de silanización (DCDMS en este caso). Además, muestra los cambios en las uniones C-H después de calentar a reflujo el material durante 1 hora en agua. Como se puede observar a partir de la figura 7, el material modificado con el bromuro de metilmagnesio de acuerdo con la invención todavía muestra una cantidad similar de grupos funcionales C-H, mientras que el material modificado mediante silanización ha perdido la mayoría de los grupos funcionales orgánicos.

De forma similar, a partir de los espectros DRIFT (figura 8), se puede observar que después de calentamiento a reflujo en agua, el patrón habitual del TiO₂ modificado con bromuro de metilmagnesio de acuerdo con la invención todavía está presente y el enlace habitual Ti-C a 1209 cm⁻¹ no cambió. Por el contrario, el enlace a 1266 cm⁻¹, que se conoce en la técnica por ser la longitud de onda habitual asignada a Si-C, ya no es visible indicando una lixiviación considerable del grupo funcional después de calentamiento a reflujo en agua durante 1 hora. La lixiviación del grupo funcional Si-C está causada por la débil estabilidad del enlace Ti-O-Si frente a la hidrólisis como también se conoce en el estado de la técnica.

45 **Ejemplo 6: preparación de una membrana cerámica modificada superficialmente que comprende TiO₂**

Este ejemplo ilustra la modificación de una superficie de una membrana cerámica de óxido metálico, y en particular una membrana que comprende titanio. En este ejemplo se funcionalizó una membrana cerámica tubular de 12 cm de longitud con una capa superior obtenida a partir de sol-gel de dióxido de titanio. La membrana tiene un tamaño de poro mínimo de 3 nm.

Antes de la modificación, la membrana se cerró herméticamente en ambos extremos con un revestimiento de teflón. A continuación, la membrana cerámica tubular cerrada herméticamente se secó durante una noche en un horno de vacío a 200 mbar y 190 °C para obtener una capa superficial de membrana sustancialmente seca.

55 A continuación, la membrana se transfirió a un sistema de reacción ajustado a la forma de la membrana.

Por ejemplo, se puede usar un vaso de reacción que comprende una parte superior de tres bocas. Se conectan a dicho vaso un refrigerador, una línea de gas provista con una válvula de cierre, y un embudo de goteo provisto con equilibrio de presión. El vaso de reacción tiene, por ejemplo, una malla porosa incorporada con poros suficientemente grandes para permitir el movimiento y la agitación de una solución en el vaso de reacción sin dañar la membrana cerámica contenida en el vaso. El vaso tiene una sección estrechada a unos pocos centímetros del fondo del vaso de reacción de un modo tal que la malla se pueda colocar sobre ella con una varilla de agitación debajo de ella. El vaso de reacción tiene un espacio limitado dejado por encima y cerca de la membrana cerámica de un modo tal que pueda moverse en el vaso tras la agitación del vaso y/o la membrana y permitir una mejor difusión del disolvente y la solución de reacción en la superficie de la membrana. Sin embargo, debe quedar claro

que se pueden usar otros tipos de vasos de reacción o sistemas de reacción en el contexto de la presente invención.

En el presente ejemplo, durante la etapa de pretratamiento con alcohol, el embudo de goteo se reemplazó con un tapón.

5 La membrana tubular se situó verticalmente (sin embargo, también se puede inclinar sobre la rejilla) de un modo tal que se pudiera agitar y de un modo tal que se pudiera evitar el daño causado por la varilla de agitación. Las dimensiones del vaso se seleccionaron de un modo tal que pudiera haber aproximadamente 5 cm de líquido por encima de la membrana. El vaso es unos pocos centímetros más ancho que la membrana de modo que la agitación puede tener lugar para permitir suficiente contacto y una buena difusión del líquido presente en el vaso en los poros de la membrana. De este modo, se evita la necesidad de grandes cantidades de disolvente y la agitación es óptima.

15 Después de la introducción en el vaso, la membrana tubular seca se hace reaccionar con un alcohol. Se añade butanol (n-butanol-1-ol Rectapur, VWR International Inc.) al vaso mientras se evita la hidratación de la membrana. La solución de butanol se agitó vigorosamente, por ejemplo, por movimiento y agitación y se calentó a la temperatura de reflujo. La membrana se calentó a reflujo en la solución de butanol durante 48 horas con agitación vigorosa con el fin de obtener la eterificación de los grupos funcionales -OH sobre la membrana (se forma M-O-R²). Para evitar la hidratación de la membrana cuando se añade el disolvente de alcohol, se hace burbujear argón a través del disolvente de alcohol durante cierto tiempo. Además, cuando se inicia el calentamiento a reflujo se mantiene un flujo de argón durante unos pocos minutos. Además, cada pocas horas, se introdujo argón de nuevo en el vaso para evitar la difusión de agua en el vaso de reacción. Se debería observar que en lugar de la etapa de reflujo ajustada descrita anteriormente, también se puede aplicar un sistema de Schlenk ajustado. El sistema de reflujo se mantuvo seco durante el proceso completo: para esto estuvo presente un sello de agua.

25 Después de la etapa de tratamiento con alcohol, la solución de alcohol se retiró del vaso de reacción y la membrana y el vaso de reacción, incluyendo la rejilla y la varilla de agitación, se secaron durante una noche en un horno de vacío a 60 °C y 200 mbar. La solución de butanol se puede reciclar para uso posterior si se seca haciéndola pasar sobre un tamiz molecular.

30 Posteriormente, la membrana pretratada se modificó en condiciones secas en un sistema de reflujo ajustado similar al que se ha descrito anteriormente. En este caso, para asegurar las condiciones secas y una funcionalización satisfactoria, se tomaron medidas similares a las descritas anteriormente para evitar la introducción de humedad (por ejemplo, vapor de agua del entorno) en el vaso de reacción. Además, se tomaron medidas adicionales, incluyendo la refrigeración del vaso de reacción después del secado en una caja de guantes con flujo de gas seco. Además, el disolvente aplicado durante la reacción de Grignard se llenó en el vaso de reacción en el interior de la caja de guantes y el vaso se cerró a continuación durante la transferencia al sistema de reflujo.

40 Se añadieron 70 ml de dietil éter seco al vaso de reacción que contenía la membrana seca. La adición del disolvente se realizó en una caja de guantes. Después de esto, el vaso de reacción se montó en el sistema de reflujo y se instaló un embudo de goteo seco con un tabique de separación en las tres bocas. Además, se inició un flujo de argón y se hizo burbujear a través del vaso de reacción. La solución de reacción se agitó por movimiento y agitación y se instaló un flujo de argón constante. A continuación, se añadieron 6 ml del reactivo organometálico bromuro de pentilmagnesio (C₅H₁₁MgBr, 2,0 M en dietil éter, Sigma-Aldrich) al vaso a través de un embudo de goteo que se había secado antes de la instalación y en el que se hizo fluir continuamente argón. El reactivo organometálico se añadió a través de un tabique de separación y con la ayuda de una jeringa hermética a gas. La solución de reacción se sometió a agitación vigorosa incluyendo movimiento y agitación. Después de aproximadamente 30 minutos, se detuvo el flujo de argón para evitar una evaporación fuerte del disolvente. La membrana se trató durante 6 días en esta solución de reacción a temperatura ambiente y con agitación vigorosa. Aunque no se aplicó calentamiento en esta etapa, se cambió el refrigerante con el fin de evitar una fuerte evaporación del dietil éter. De nuevo cada pocas horas, se introdujo de nuevo argón en el vaso para evitar la difusión de humedad en el vaso de reacción.

55 La modificación satisfactoria de la superficie de dióxido de titanio de la membrana se puede determinar visualmente: la superficie de la capa superior tiene un color gris-negro debido a la presencia de compuestos de magnesio en los poros de la membrana.

A continuación, la solución de reacción se retiró por vertido y la membrana se lavó posteriormente con HCl 1,0 M, H₂O y metanol (calidad de síntesis, VWR International Inc.). Esta serie de lavados se puede repetir sucesivamente. Preferentemente, el lavado se realiza por medio de filtración para evitar que pudieran permanecer sales de Mg hidrófilas en la membrana y/o en los poros de la membrana.

60 Después del lavado, la membrana se secó durante una noche en un horno de vacío a 200 mbar y 60 °C.

Ejemplo 7: características de una membrana cerámica modificada superficialmente que comprende TiO₂ de acuerdo con la invención

65 La membrana obtenida de acuerdo con el ejemplo 6 se comparó con una membrana cerámica con una capa

superior obtenida a partir de un sol-gel de dióxido de titanio que no se había modificado. Ambas membranas se sometieron a espectroscopía IR en un espectro entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} de acuerdo con técnicas que se conocen bien en la técnica.

5 Los espectros de micro ATR-IR indican que la membrana que se modifica en el ejemplo 6 muestra un pico a una longitud de onda de aproximadamente 1209 cm^{-1} , que indica que se ha obtenido una unión metal-carbono covalente directa (Ti-C) sobre la superficie de la membrana. Por el contrario, la membrana sin modificar no presenta un pico a la misma longitud de onda.

10 **Ejemplo 8: comportamiento de flujo de membranas cerámicas que comprenden TiO_2 modificadas superficialmente de acuerdo con la invención**

En este ejemplo, se comparó el comportamiento de flujo de una membrana cerámica que comprende TiO_2 que se había modificado de acuerdo con un método que se desvela en el presente documento con el comportamiento de flujo de una membrana hidrófila, es decir, sin modificar que comprende TiO_2 .

La membrana de TiO_2 modificada analizada en este ejemplo consistió en una membrana que comprendía una capa superior de TiO_2 con poros de aproximadamente 3 nm que se funcionalizó dos veces secuencialmente; es decir, se llevó a cabo un método como se describe en el ejemplo 6 dos veces a partir de la etapa de secado con bromuro de pentilmagnesio (como en el ejemplo 6, pero en esta ocasión se repitió la modificación).

Se midió el comportamiento de flujo usando un sistema de nanofiltración. Las mediciones de flujo se llevaron a cabo a temperatura ambiente y 5 bar. Se permitió que fluyeran agua y hexano a través de las membranas y se midieron los flujos. Las filtraciones de hexano y agua se realizaron durante más de 4 horas. En tal punto temporal, las membranas se acondicionaron lo suficiente para proporcionar flujos estabilizados y fiables cuando se hace percolar/fluir un disolvente a través de la membrana. Dado que el agua y el hexano no son miscibles, el etano disolvente, miscible tanto en agua como en hexano, causa una humectación apropiada de los poros de tamaño nanométrico de las membranas con agua o hexano. La **Tabla 1** ilustra los resultados de las mediciones de flujo.

30 **Tabla 1:** mediciones de flujo para una membrana de TiO_2 hidrófila y una membrana de TiO_2 que se funcionalizó dos veces con bromuro de pentilmagnesio

	Flujo de hexano/flujo de agua
TiO_2 sin modificar, hidrófilo	2
TiO_2 modificado con pentilo	6

La proporción del flujo de hexano con respecto al flujo de agua para la membrana modificada es claramente mayor, ilustrando una naturaleza más hidrófoba de la membrana modificada con pentilo.

35 **Ejemplo 9: ingeniería del tamaño de poro**

El presente ejemplo ilustra que el presente método se puede aplicar para someter a ingeniería el tamaño de poro de las membranas cerámicas. En particular, en este ejemplo se comparó el tamaño de poro de una membrana cerámica sin modificar que comprendía TiO_2 con el tamaño de poro de una membrana cerámica que comprendía TiO_2 como la obtenida en el ejemplo 6. En este ejemplo, se usa el corte de las membranas medido con una mezcla de polietilenglicol (PEG) en agua como una medida del tamaño de poro de las membranas. Para la mezcla de PEG, se usaron PEG con diferentes pesos moleculares. La mezcla consistió en 1 g/l de PEG con un peso molecular de 600, 1 g/l de PEG con un peso molecular de 1500, 1 g/l de PEG con un peso molecular de 3000 y 1 g/l de PEG con un peso molecular de 10.000. Las medidas de corte se realizaron a temperatura ambiente, y a una presión que condujo a un flujo de mezcla menor o igual a 40 l/hm^2 . De este modo, se midió que el corte de la membrana sin modificar era de 6000 Dalton. Después de 1 modificación, el corte disminuyó a un valor de 4000 Dalton. Esto ilustra que el método de funcionalización descrito en el presente documento permite disminuir el diámetro de poro de las membranas cerámicas.

REIVINDICACIONES

1. Método para obtener un sustrato inorgánico funcionalizado orgánico **caracterizado por** el enlace covalente directo de uno o más restos funcionales orgánicos diferentes con la superficie de hidróxido metálico y/u óxido metálico de dicho sustrato inorgánico que comprende las etapas de:
- secar un sustrato inorgánico al vacío,
 - retirar los protones del sustrato inorgánico seco por reacción de dicho sustrato seco con un reactivo, donde dicho reactivo es preferentemente un alcohol,
 - retirar el exceso de reactivo,
 - hacer reaccionar el sustrato seco obtenido en la etapa c) en presencia de un disolvente seco con un reactivo organometálico y
 - lavar opcionalmente y secar adicionalmente el sustrato funcionalizado orgánico obtenido;
- en el que la unión covalente directa de los grupos funcionales orgánicos a la superficie del sustrato da como resultado un enlace M-C que no incluye un puente de oxígeno, en el que M es un metal sobre una superficie de dicho sustrato.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el reactivo organometálico es de fórmula R^1-M^2 o de fórmula R^1-M^2-X o de fórmula $R^1-M^2-R^1$, en las que R^1 y R^1 son grupos funcionales orgánicos y en las que R^1 y R^1 son diferentes e idénticos, M^2 es Li o Mg y X es un halógeno.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que dicho metal es un metal de transición del Grupo IVb o mezclas de los mismos, y en el que preferentemente dicho metal de transición es titanio y/o zirconio.
4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el alcohol de la etapa b) es de fórmula R^2-OH en la que R^2 es un alquilo, y preferentemente un alquilo C_1-C_8 lineal, más preferentemente un alquilo C_1-C_4 lineal y lo más preferentemente un alquilo C_1 .
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa b) se lleva a cabo durante al menos varias horas y preferentemente más de 3 horas a la temperatura de reflujo de dicho alcohol.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el sustrato obtenido en la etapa b) se seca al vacío antes de la etapa d).
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la etapa d) se lleva a cabo a una temperatura que es menor que el punto de ebullición de dicho disolvente seco.
8. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dichas etapas b) a d) se llevan a cabo en atmósfera inerte, preferentemente en atmósfera de argón.
9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho método se repite una o más veces.
10. Sustrato funcionalizado orgánico obtenible llevando a cabo un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Sustrato funcionalizado orgánico de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho sustrato es una membrana de filtración inorgánica que comprende un soporte hecho de un material inorgánico revestido con al menos una capa de membrana de separación que comprende partículas de hidróxidos de metal de transición y/u óxidos de metal de transición en la superficie que tienen un tamaño medio de poro de 1 a 10 nm.
12. Membrana de filtración inorgánica que comprende un soporte hecho de material inorgánico revestido con al menos una capa de membrana de separación que comprende partículas de hidróxidos de metal de transición y/u óxidos de metal de transición en cuya superficie está injertado covalentemente un grupo funcional orgánico obtenible con el método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-9.
13. Membrana de filtración inorgánica de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el grupo funcional orgánico acoplado a la superficie se selecciona entre el grupo que comprende alquilo, (per)fluoroalquilo, arilo, (per)fluoroarilo y cualquier combinación de los mismos.
14. Uso de un sustrato funcionalizado orgánico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 o una membrana de filtración inorgánica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13 en procesos de filtración y/o adsorción y/o separación.

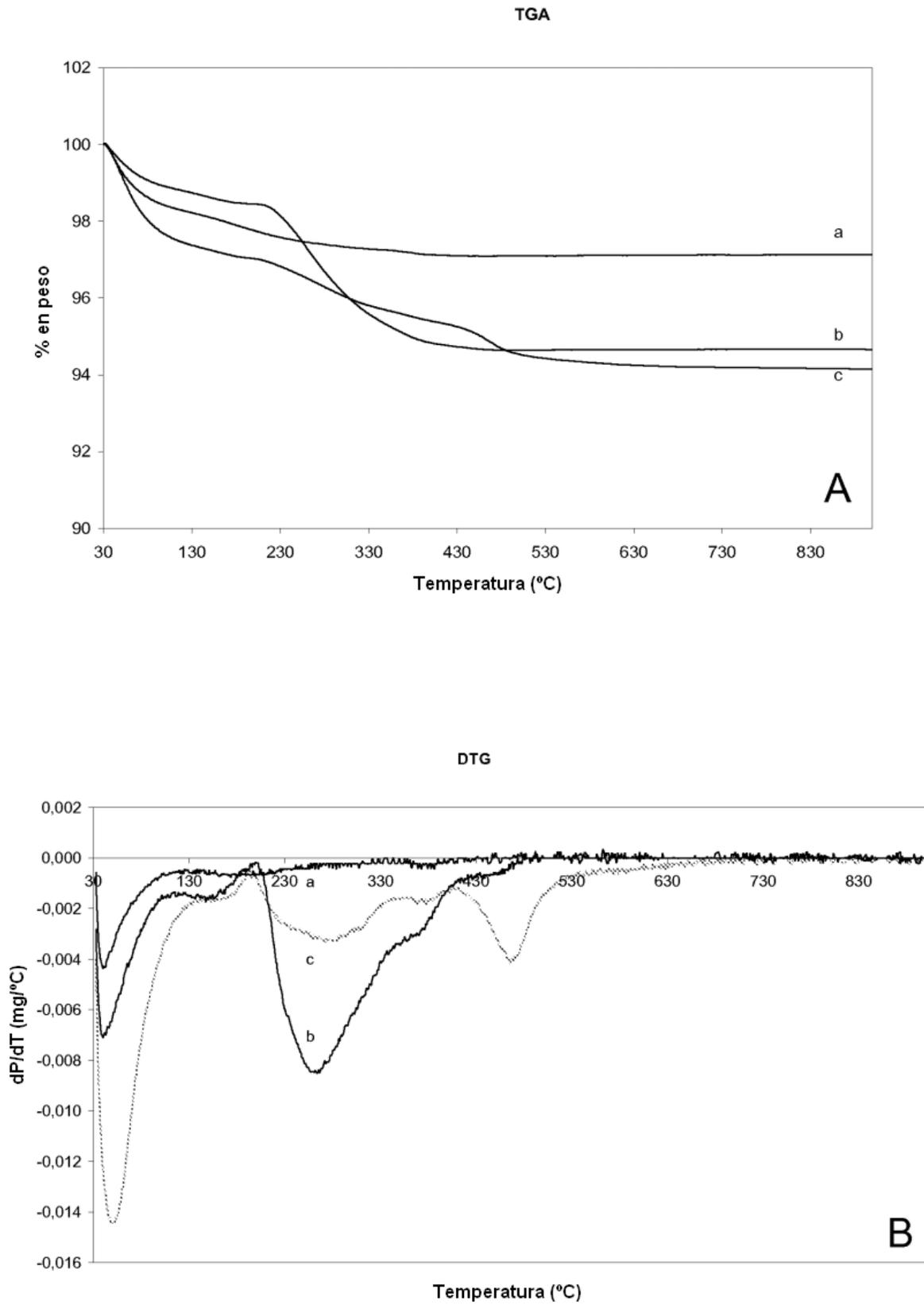


Figura 1

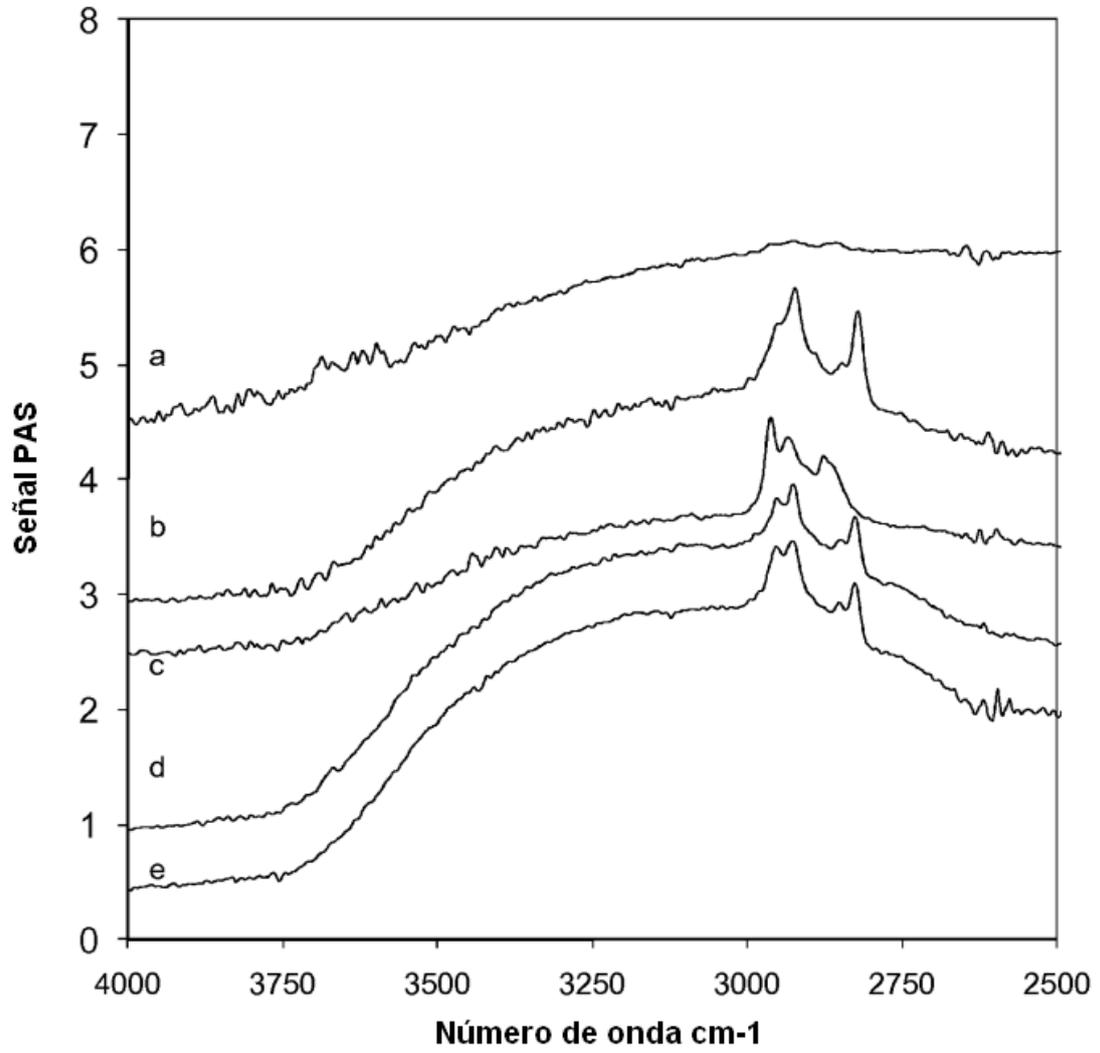


Figura 2

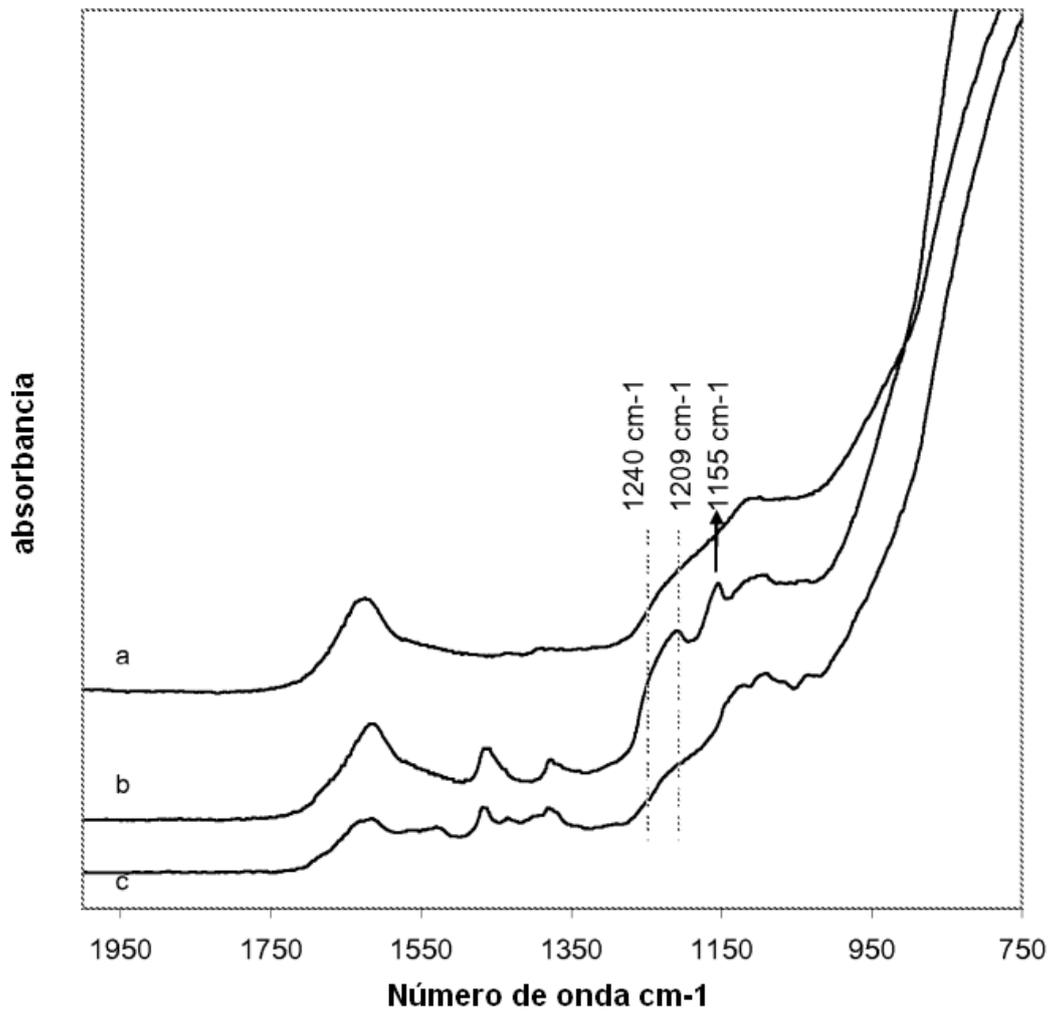


Figura 3

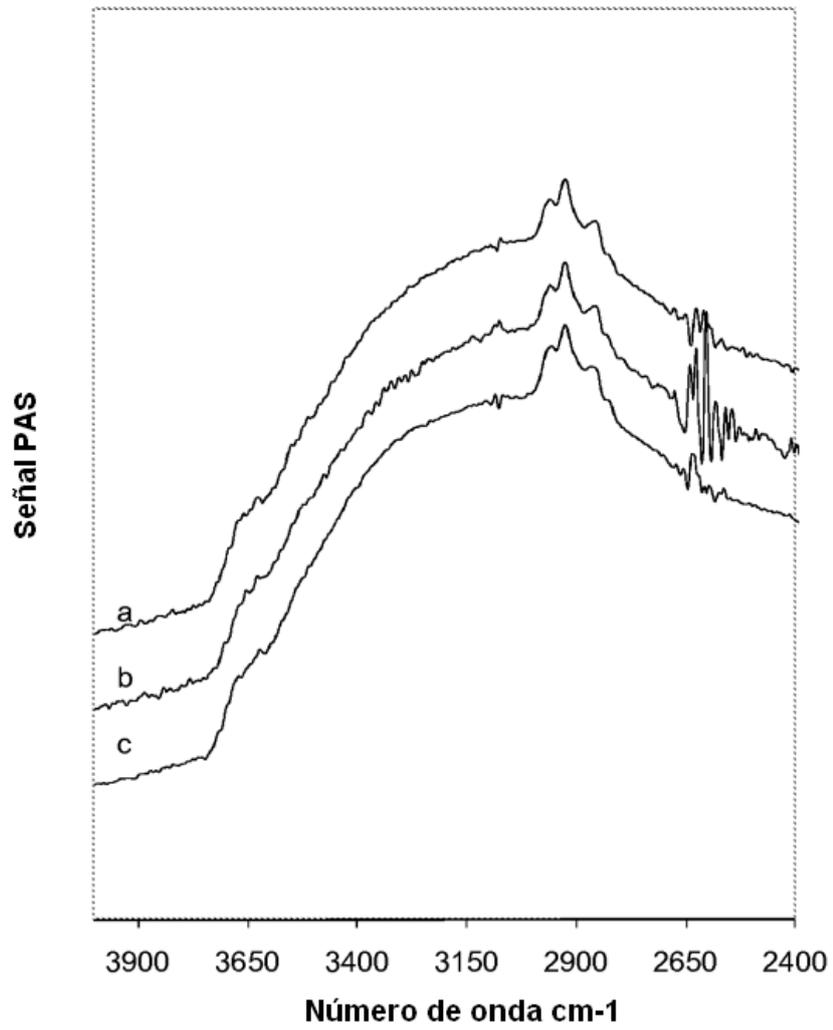


Figura 4

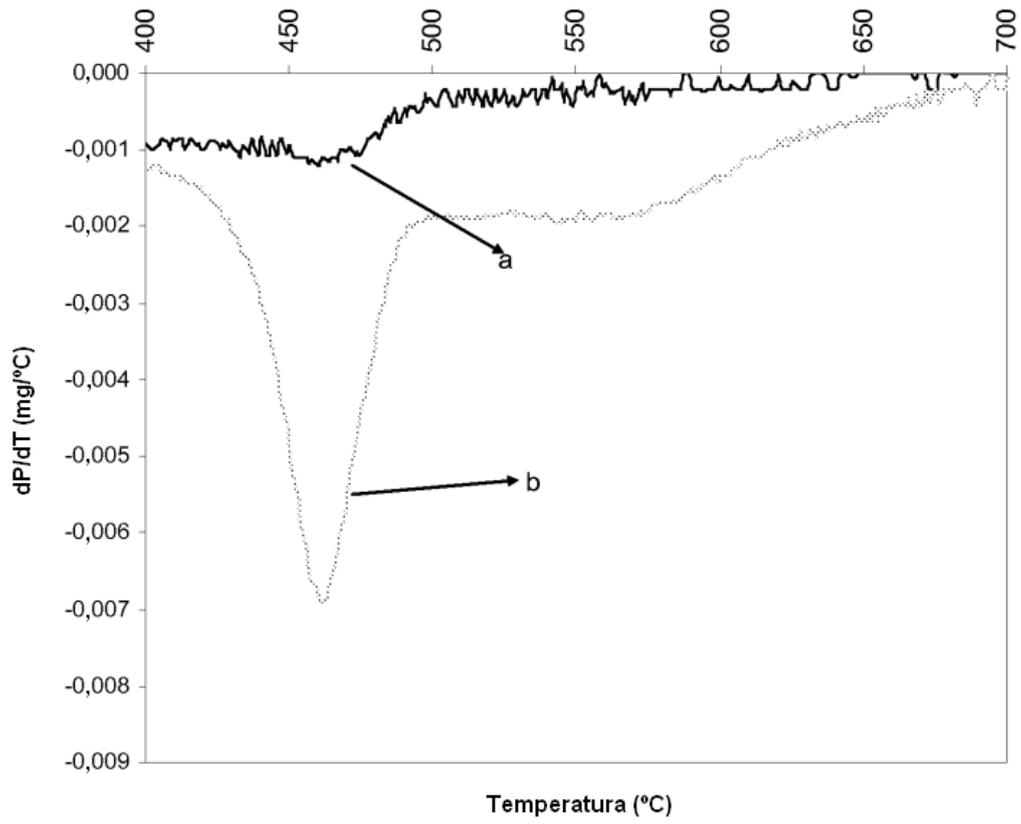


Figura 5

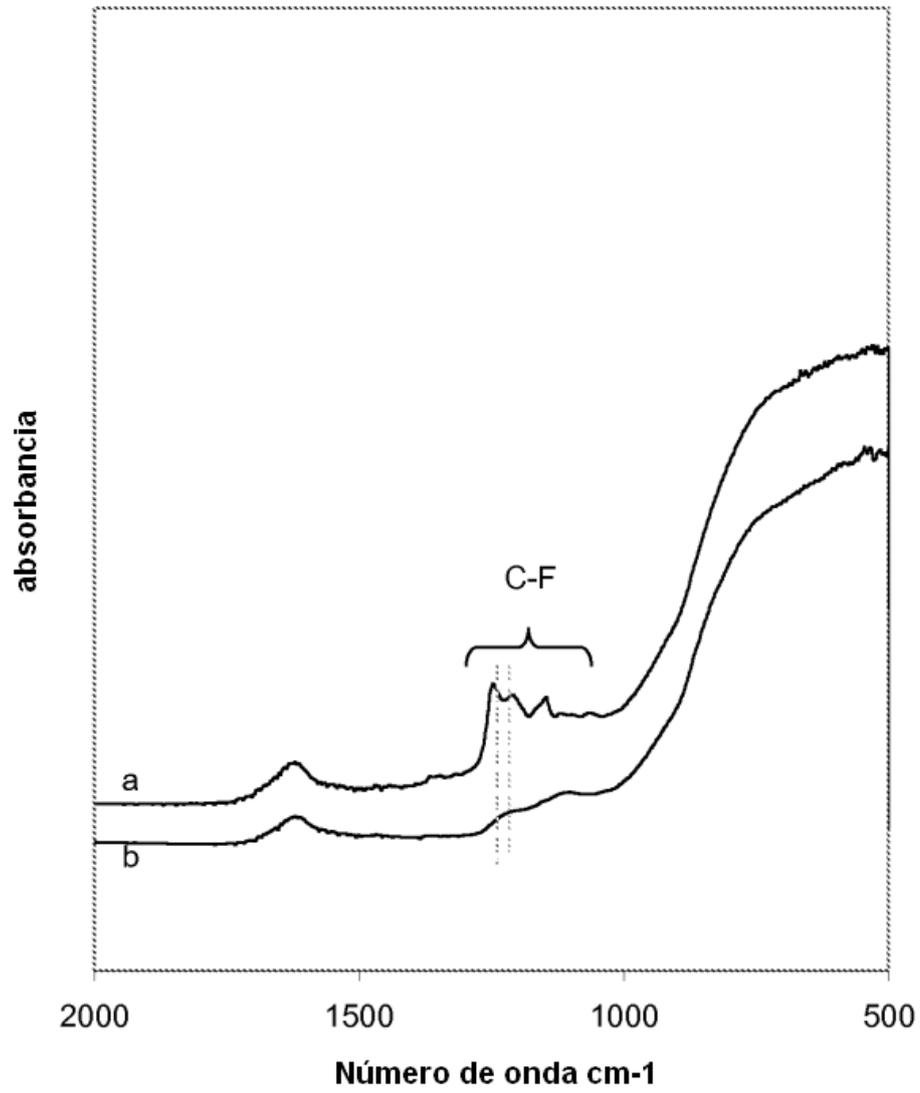


Figura 6

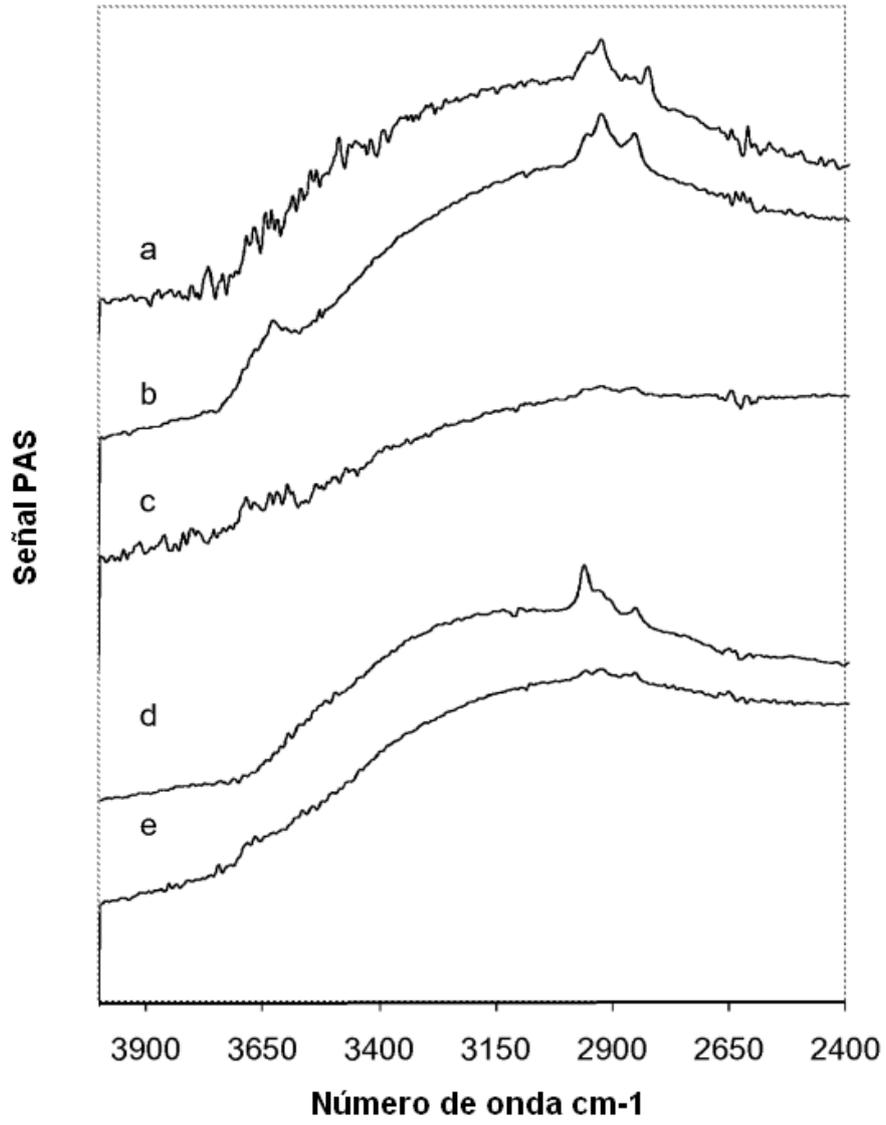


Figura 7

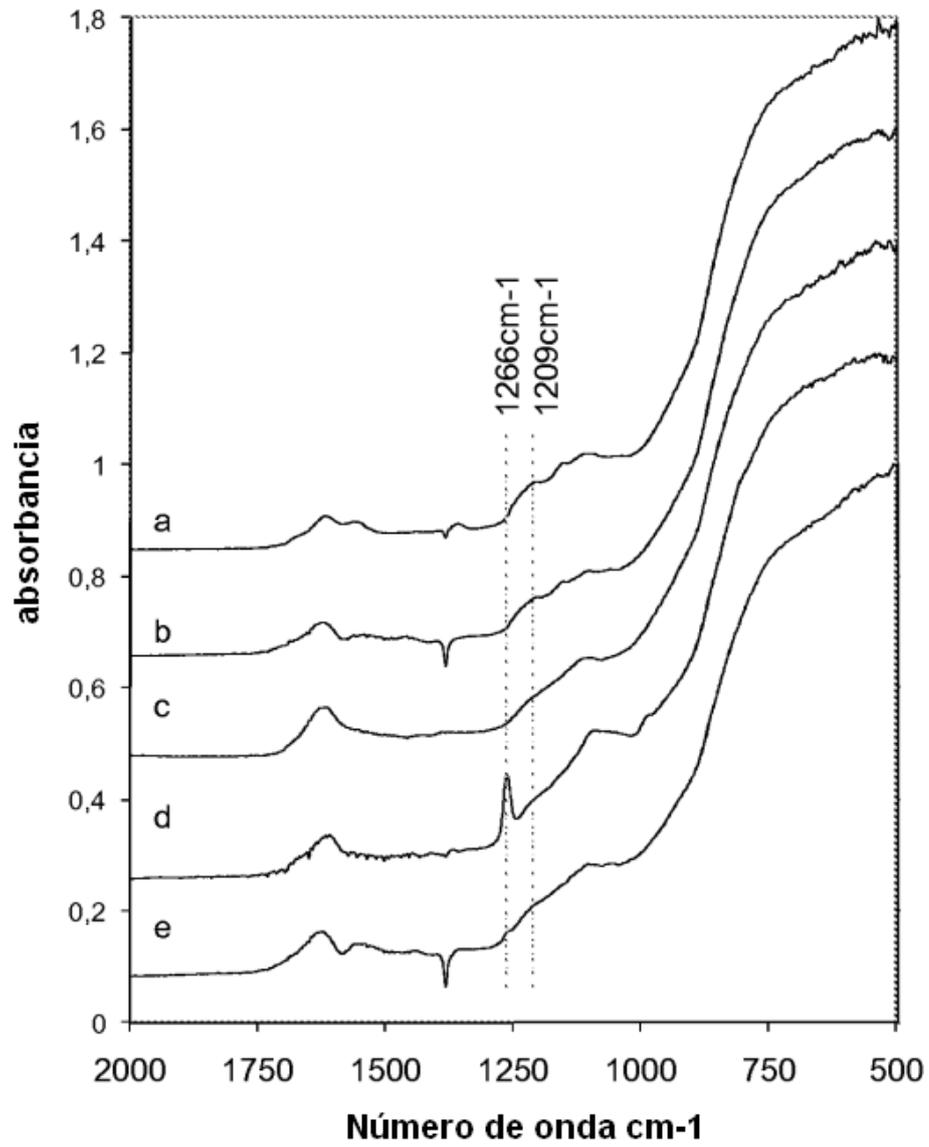


Figura 8