

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 892**

51 Int. Cl.:

B01D 71/62 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C08G 73/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2011 PCT/IB2011/000334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011 WO11104602**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2011 E 11715027 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.08.2017 EP 2539057**

54 Título: **Un proceso para preparar una membrana porosa de ABPBI [ácido fosfórico dopado con poli (2,5-benzimidazol)] y el uso de esta membrana**

30 Prioridad:

26.02.2010 IN DE04342010

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

16.01.2018

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)
Anusandhan Bhawan, 2 Rafi Marg
New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**KHARUL, ULHAS, KANHAIYALAL y
LOHOKARE, HARSHADA, RAMESH**

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 649 892 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

Un proceso para preparar una membrana porosa de ABPBI [ácido fosfórico dopado con poli(2,5-benzimidazol)] y el uso de esta membrana

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a un proceso de preparación de una membrana porosa de ABPBI (ácido fosfórico dopado con poli(2,5-benzimidazol)). Más particularmente, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de membranas porosas a base de ABPBI. Las membranas porosas de ABPBI tienen una excelente estabilidad frente a ácidos fuertes, bases, disolventes orgánicos comunes y condiciones ambientales adversas.

10

Estado de la técnica

Se sabe que el polibenzimidazol (PBI) a base de diaminobenzidina (DAB) y ácido isoftálico (IPA) como PBI-I es soluble en disolventes apróticos polares tales como *N,N*-dimetilacetamida [Li et al. Chem. Mater. 15 (2003) pp. 4896-4915]; mientras que el AB(polibenzimidazol) (ABPBI) es soluble solo en ácidos fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido fórmico, ácido trifluoroacético, ácido fosfórico y poli(ácido fosfórico) [Asensio et al. Fuel cells 5 No. 3 (2005) pp. 336-343]. El costo del monómero y el tiempo de síntesis del ABPBI son mucho más bajos que para el PBI-I.

15

20

Chung et al. en la patente US-4842740 describe una membrana preparada a partir de la mezcla de poliarilatos con polímero PBI-I. La adición de poliarilato a la membrana de polibenzimidazol permite que la composición sea más procesable térmicamente y menos susceptible a la humedad. Estas membranas muestran una alta capacidad de regeneración y conservan buenos rangos de flujo.

25

Asensio et al. en J. Electrochem. Soc. 151 (2) (2004) pp. A304-A310 describían la preparación de una membrana a base de poli(2,5-benzimidazol) (ABPBI) mediante dopado y colado simultáneos a partir de una solución de ABPBI/ácido fosfórico/ácido metanosulfónico. Sin embargo, estas membranas se utilizan para la celda de combustible de membrana de electrolito polimérico (PEMFC).

30

Wang et al. en AIChE 52 (2006) pp. 1363-1377 describían membranas de nanofiltración (NF) a base de PBI (fibras huecas) con un radio de poro efectivo medio de 0,348 nm para la separación de cefalexina, que dependía del tamaño de poro y de las interacciones electrostáticas entre el soluto y la membrana.

35

Wang et al. en J. Membr. Sci. 281 (2006) pp. 307-315 describían la preparación de membranas de NF a base de PBI con corte de peso molecular (MWCO) de 525 Da que mostraban una curva de rechazo de cromato en forma de V con un aumento en el pH. Zheng et al. en Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 3745-3750 describe la preparación y caracterización de membranas porosas de ABPBI usando tensioactivos como plantillas para células de combustible de membrana de electrolito polimérico. Las anteriores técnicas muestran que las membranas porosas a base de PBI se basan en el polímero (poli-2,2'-(*m*-fenileno)-5,5'-bibenzimidazol) (PBI-I). Sin embargo, estas membranas de PBI adolecen de inconvenientes con respecto a la estabilidad y solubilidad en disolventes tales como NaOH (2,5 N) y H₂SO₄ (25N). Las membranas ABPBI densas con buenas propiedades termoquímicas son conocidas por las aplicaciones PEMFC, pero no son conocidas por su estabilidad frente a ácidos fuertes, bases y disolventes orgánicos.

40

45

Por lo tanto, existe una clara necesidad en la técnica anterior de membranas porosas de ABPBI con estabilidad frente a ácidos, bases y disolventes. Además, la necesidad de membranas porosas de ABPBI que puedan resistir altas concentraciones de ácidos, bases y disolventes orgánicos en condiciones operativas rigurosas no se ha abordado en los documentos de la técnica anterior.

50

Objeto de la invención

El objetivo principal de la presente invención es proporcionar una membrana porosa de ABPBI estable que pueda usarse para la separación de solutos de soluciones en ácidos, bases y disolventes orgánicos.

55

Otro objetivo de la invención es preparar la membrana variando sus parámetros de preparación de membrana para mejorar el rendimiento de la membrana. La membrana individual tiene el potencial de soportar condiciones ambientales adversas tales como ácido concentrado, bases, disolventes orgánicos y condiciones de tratamiento en autoclave sin necesidad de ningún proceso de tratamiento como reticulación, recocido y similares

60

Sumario de la invención

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método para la preparación de una membrana porosa de ABPBI estable de (ácido fosfórico dopado con poli(2,5-benzimidazol)). Esta membrana porosa de ABPBI es estable frente a ácidos, bases, disolventes y tratamiento en autoclave. La membrana es estable frente a ácido sulfúrico 25 N a temperatura ambiente e hidróxido de sodio 2,5 N a 100 °C. La membrana de la presente invención se puede

65

utilizar para la separación de solutos en solución en ácidos, bases y disolventes. Además, la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de la membrana porosa de ABPBI de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho proceso comprende:

- 5 a. disolver el polímero ABPBI en un disolvente para formar una solución de dopado;
- b. colar la película de solución de dopado obtenida en la etapa (a) opcionalmente en un soporte poroso;
- c. mantener la película obtenida en la etapa (b) al aire durante 5 minutos en condiciones ambientales y
- d. coagular la película obtenida en la etapa (c) en un baño con un no disolvente a una temperatura de hasta 150 °C para obtener una membrana porosa.

10

Descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el rechazo (R) de las membranas de ABPBI preparadas variando la concentración de polímero en solución de dopado y no disolvente.

- 15 La Figura 2 muestra el rechazo (R) de las membranas preparadas usando diferentes soportes y ABPBI 6 % en solución de dopado.

Descripción de las tablas

- 20 La Tabla 1 muestra el análisis de flujo de agua de membranas preparadas usando diferentes soportes porosos a 1 bar de presión.

La Tabla 2 muestra el efecto del tiempo de secado al aire y la temperatura del baño de coagulación sobre el flujo de la membrana.

La Tabla 3 muestra la estabilidad de la membrana M-6 frente a disolventes orgánicos.

- 25 La Tabla 4 muestra la estabilidad frente a hexano de las membranas preparadas usando diferentes soportes porosos.

La Tabla 5 muestra el cambio en el flujo de agua después del tratamiento con ácido y base concentrados.

Descripción detallada de la invención

30

Aunque la invención es susceptible a diversas modificaciones y formas alternativas, se ha mostrado un aspecto específico de la misma a modo de ejemplos y se describirá en detalle a continuación. A los solicitantes les gustaría señalar que los ejemplos se presentan solo para mostrar los detalles específicos que son pertinentes para comprender los aspectos de la presente invención a fin de no ensombrecer la divulgación con detalles que serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia, beneficiándose de la descripción incluida en la presente memoria.

35

Los términos “comprende”, “que comprende”, o cualquier otra variación de los mismos, están destinados a cubrir una inclusión no exclusiva, de tal modo que una composición, proceso que comprende una lista de ingredientes, no incluya solo esos ingredientes, sino que pueda incluir otros ingredientes no expresamente enumerados o inherentes a tal composición o proceso. En otras palabras, uno o más elementos en un producto o proceso precedido por “comprende ... un(a)” no excluye, sin más restricciones, la existencia de otros elementos o elementos adicionales en el producto o proceso.

40

- 45 En la siguiente descripción detallada de los aspectos de la invención, se hace referencia a los ejemplos adjuntos que forman parte de la misma y en los que se muestran a modo de ilustración aspectos específicos en los que se puede poner en práctica la invención. Los aspectos se describen con suficientes detalles para permitir a los expertos en la materia practicar la invención, y debe entenderse que se pueden utilizar otros aspectos y que se pueden realizar otras aportaciones sin apartarse del alcance de la presente invención. La siguiente descripción, por lo tanto, no debe tomarse en un sentido limitativo, y el alcance de la presente invención se define únicamente en las reivindicaciones adjuntas.

50

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método para la preparación de una membrana porosa de ABPBI estable de ácido fosfórico dopado con (poli (2,5-benzimidazol)). Esta membrana porosa de ABPBI es estable frente a ácidos, bases, disolventes y tratamiento en autoclave. La membrana es estable frente a ácido sulfúrico 25 N a temperatura ambiente e hidróxido de sodio 2,5 N a 100 °C. La membrana de la presente invención se puede usar para la separación de solutos en solución en ácidos, bases y disolventes.

55

Un aspecto de la presente invención, en el que una membrana porosa de ABPBI es estable frente a ácidos, bases, disolventes orgánicos y tratamiento en autoclave.

60

Otro aspecto de la presente invención, en el que dicha membrana es estable frente a disolventes orgánicos que comprende disolventes polares próticos y apróticos y disolventes no polares.

- 65 Otro aspecto más de la presente invención, en el que dicha membrana es estable en ácidos inorgánicos concentrados.

Otro aspecto más de la presente invención, en el que dicha membrana es estable en soluciones de bases concentradas.

5 Otro aspecto más de la presente invención, en el que el ácido concentrado es ácido sulfúrico 25 N y la base concentrada es hidróxido de sodio 2,5 N.

10 Otro aspecto más de la presente invención, en el que la concentración de ABPBI usado es hasta 15 %. La presente invención describe un proceso para la preparación de la membrana porosa de ABPBI de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho proceso comprende:

- a. disolver el polímero ABPBI en un disolvente para formar una solución de dopado;
- b. colar la película de solución de dopado obtenida en la etapa (a) opcionalmente en un soporte poroso;
- c. mantener la película obtenida en la etapa (b) al aire durante 5 minutos en condiciones ambientales y
- 15 d. coagular la película obtenida en la etapa (c) en un baño con un no disolvente a una temperatura de hasta 150 °C para obtener una membrana porosa.

20 Otro aspecto más de la presente invención, en el que el disolvente utilizado en la etapa (a) es ácido concentrado, seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido trifluoroacético, ácido poli(fosfórico), solo o en combinaciones de los mismos.

Otro aspecto más de la presente invención, en el que, el polímero ABPBI se disuelve en un disolvente o en una combinación de disolventes.

25 Otro aspecto más de la presente invención, en el que el disolvente se calienta opcionalmente para disolver el polímero.

Otro aspecto más de la presente invención, en el que la membrana se moldea en un soporte seleccionado del grupo que consiste en vidrio, poliéster, polipropileno, polietileno, poli(éter-éter-cetona), placas metálicas y materiales cerámicos.

30 Otro aspecto más de la presente invención, en el que el baño de coagulación comprende un no disolvente, solo o en combinación con un disolvente.

Otro aspecto más de la presente invención, en el que el no disolvente se selecciona de agua, alcohol y solución de base, preferiblemente base inorgánica.

40 Otro aspecto más de la presente invención, en el que el disolvente es un ácido seleccionado entre ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido trifluoroacético, ácido poli(fosfórico), solo o en combinaciones de los mismos.

De acuerdo con la invención, se describe una membrana porosa de ABPBI (ácido fosfórico dopado con poli(2,5-benzimidazol)). La membrana de la invención tiene un espesor de hasta 300 µm de espesor que comprende hasta 15 % en peso del polímero.

45 La membrana de la invención se prepara mediante un proceso que comprende:

- a. disolver el polímero ABPBI en un disolvente para formar una solución de dopado;
- b. colar la película de solución de dopado opcionalmente en un soporte poroso;
- 50 c. coagular la solución de dopado en el baño con un no disolvente para obtener una membrana porosa.

El disolvente para disolver el polímero ABPBI es ácido concentrado seleccionado entre ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido trifluoroacético y ácido poli(fosfórico). En una realización de la invención, el disolvente se usa solo. En otra realización de la invención, los disolventes se usan en combinaciones. El polímero ABPBI se disuelve en el disolvente opcionalmente con la ayuda de calor. La solución se calienta a una temperatura de hasta 150 °C para disolver el polímero en el disolvente.

55 Las membranas se someten a colado variando la temperatura de gelificación y el tiempo de secado al aire antes de sumergirlas en un baño con no disolvente. El agua y el NaOH 0,5 N se usan como no disolvente.

60 La membrana se prepara por inversión de fase. Las membranas soportadas se preparan usando un material de soporte poroso apropiado seleccionado entre poliéster, polipropileno, polietileno, poli(éter-éter-cetona), vidrio, materiales cerámicos, placas metálicas y similares. La solución de dopado puede comprender opcionalmente aditivos.

65 Para la formación de la membrana, la película de polímero se expone al aire durante diferentes duraciones de tiempo de durante 5 minutos. La película de polímero resultante se coloca en un baño de coagulación. El baño de

coagulación comprende un no disolvente o una combinación de no disolvente y disolvente. El no disolvente se selecciona de agua, solución de base, preferiblemente base inorgánica y alcoholes. El no disolvente preferido es agua. La temperatura del baño de coagulación se mantiene en el intervalo de 0 - 150 °C. El disolvente es un ácido seleccionado entre ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido trifluoroacético, ácido poli(fosfórico), solo o en combinaciones de los mismos.

La membrana de la invención es estable frente a disolventes orgánicos que comprenden disolventes polares próticos y apróticos y disolventes no polares. La membrana es estable en ácidos inorgánicos concentrados y soluciones de base concentradas. La membrana es estable en ácido sulfúrico 25 N e hidróxido de sodio 2,5 N como se ilustra en la presente memoria. La membrana es estable en condiciones de alta presión y alta temperatura como se ilustra en la presente memoria en condiciones de tratamiento en autoclave.

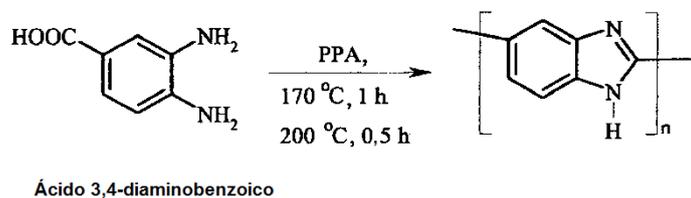
El efecto sobre el flujo de agua de la membrana de la invención se estudia después del tratamiento de la membrana tal como con ácido, base, disolvente orgánico y tratamiento en autoclave y se compara con el flujo inicial exhibido por la membrana. Se observa que la membrana de la invención es estable cuando se somete a diversas condiciones de tratamiento sin tener un efecto sustancial sobre el flujo como se ilustra en la presente memoria.

La membrana de la invención se puede usar para separaciones de soluto de disolventes. Los solutos se encuentran en disolventes seleccionados de ácidos, bases y disolventes orgánicos. Los disolventes para los solutos se usan solos o en combinaciones de dichos disolventes. Los solutos se seleccionan de ácidos carboxílicos, polímeros, colorantes de alto peso molecular, sustancias químicas auxiliares, enzimas, tensioactivos, agentes oxidantes y reductores, petróleo crudo, efluentes de la industria textil y de teñido, lignina, pulpa cáustica, licor negro, fosfolípidos, ácidos grasos libres ceras, pigmentos colorantes y similares.

Los siguientes ejemplos se ofrecen a modo de ilustración específica de la invención. Sin embargo, la invención no está limitada a los detalles de estos ejemplos.

Ejemplo 1

El ABPBI se sintetizó por autocondensación del ácido 3,4-diaminobenzoico (DABA) en ácido polifosfórico (PPA) polimórfico como se muestra en el Esquema 1 a continuación.



Esquema 1: Ruta sintética del ABPBI

Un matraz de fondo redondo de tres bocas de 1 litro equipado con un agitador superior, entrada de N₂ y tubo protector de CaCl₂ se cargó con PPA (ácido polifosfórico) (500 g) y se calentó a 170 °C. Se añadió DABA (ácido 3,4-diaminobenzoico) (25 g) con agitación continua y se continuó calentando durante 1 hora. La temperatura se elevó a 200 °C y se dejó agitar durante 30 minutos. A continuación, la mezcla de reacción se precipitó en agua, el polímero así obtenido se trituro y se lavó a fondo con agua hasta obtener un pH neutro. Luego se mantuvo en una solución de NaOH al 10 % durante 16 horas, se lavó con agua hasta obtener un pH neutro, se dejó en remojo en acetona durante 15 horas y se secó en un horno de vacío a 80 °C durante 24 horas.

Ejemplo 2

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 4 g de polímero como el obtenido en el ejemplo 1 en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente (a 27 °C) y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Esta solución de dopado se coló sobre un tejido de polipropileno no tejido (FO2470) con un tiempo de secado al aire de 8 segundos, antes de que entrara en el baño de gelificación que contenía agua como el no disolvente a 20 °C. La membrana formada se designó como M-6. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 1 mientras que el MWCO se da en la Figura 1.

Ejemplo 3

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Las membranas se prepararon sobre tejido de soporte no tejido de polipropileno (FO2470). Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación

de 20 °C y se expusieron al aire durante 8 segundos antes de la inmersión en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue agua. La membrana formada se designó como M-1. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 1 mientras que el MWCO se da en la Figura 1.

5 Ejemplo 4

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. La membrana se preparó sobre tejido de soporte no tejido FO2470 y se designó como M-5. Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación de 20 °C y se expusieron al aire durante 8 segundos antes de la inmersión en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue NaOH 0,5N. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 1 mientras que el MWCO se da en la Figura 1.

15 Ejemplo 5

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Las membranas se prepararon sobre tejido de soporte no tejido de polipropileno (FO2470). Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación de 10 °C y se expusieron al aire durante 32 segundos antes de sumergirlas en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue agua. La membrana formada se designó como M-7. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 2.

25 Ejemplo 6

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Las membranas se prepararon sobre tejido de soporte no tejido de polipropileno (FO2470). Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación de 10 °C y se expusieron al aire durante 64 segundos antes de sumergirlas en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue agua. La membrana formada se designó como M-8. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 2.

35 Ejemplo 7

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Las membranas se prepararon sobre tejido de soporte no tejido de polipropileno (FO2470). Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación de 40 °C y se expusieron al aire durante 32 segundos antes de sumergirlas en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue agua. La membrana formada se designó como M-9. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 2.

45 Ejemplo 8

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Las membranas se prepararon sobre tejido de soporte no tejido de polipropileno (FO2470). Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación de 40 °C y se expusieron al aire durante 64 segundos antes de sumergirlas en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue agua. La membrana se designó como M-10. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 2.

55 Ejemplo 9

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Las membranas se prepararon sobre tejido de soporte no tejido de polipropileno (FO2470). Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación de 60 °C y se expusieron al aire durante 32 segundos antes de sumergirlas en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue agua. La membrana formada se designó como M-11. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 2.

Ejemplo 10

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Las membranas se prepararon sobre tejido de soporte no tejido de polipropileno (FO2470). Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación de 60 °C y se expusieron al aire durante 64 segundos antes de la inmersión en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue agua. La membrana formada se designó como M-12. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 2.

Ejemplo 11

La solución de dopado de ABPBI se preparó disolviendo 6 g de polímero en 100 g de ácido metanosulfónico (MSA) a 70 °C. La solución se agitó en atmósfera seca durante 48 horas. La solución formada se enfrió a temperatura ambiente y a continuación se desgasificó para eliminar los gases atrapados. Las membranas se prepararon sobre tejido de soporte no tejido de poliéster H3160, 3324 y 3265 y se designaron como M-2, M-3 y M-4, respectivamente. Las membranas se colaron a una temperatura de gelificación de 20 °C y se expusieron al aire durante 8 segundos antes de la inmersión en el baño con no disolvente. El no disolvente usado fue agua. El espesor de la membrana formada fue ~ 200 µm. El flujo de agua de esta membrana se da en la Tabla 1 mientras que el MWCO se da en la Figura 2.

Ejemplo 12

La estabilidad en diferentes disolventes orgánicos (DMF, DMAc, IPA, hexano, cloroformo, tolueno y THF) y la condición de tratamiento en autoclave (a 1,03 bar de presión y 121 °C durante 20 minutos) se analizaron usando las membranas del Ejemplo 2. Se midió el flujo de disolvente a través de la membrana después de sumergirla en el disolvente respectivo durante 24 horas. En el caso de disolventes inmiscibles con agua como cloroformo, tolueno y hexano, las membranas se sumergieron inicialmente en IPA (24 horas) y después en los disolventes respectivos (24 horas). El efecto del tratamiento con disolvente sobre la morfología de la membrana se analizó midiendo el flujo de agua después del tratamiento con disolvente y se comparó con el flujo inicial. Las membranas mostraron una estabilidad excelente en casi todos los disolventes excepto en hexano. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 13

La estabilidad en hexano se analizó usando las membranas de los Ejemplos 3 y 11. El cambio en el flujo de agua se midió siguiendo el procedimiento que se da en el Ejemplo 12. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

Ejemplo 14

La estabilidad en H₂SO₄ 25 N y NaOH 2,5 N se analizó utilizando las membranas de los Ejemplos 2 y 3. El cambio en el flujo de agua se midió siguiendo el procedimiento que se da en el Ejemplo 12. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

VENTAJAS DE LA INVENCION

La principal ventaja de la presente invención es obtener una membrana porosa de ABPBI estable que pueda usarse para la separación de solutos de soluciones en ácidos, bases y disolventes orgánicos.

Otra ventaja de la invención es preparar la membrana variando sus parámetros de preparación de la membrana para mejorar el rendimiento de la membrana.

Otra ventaja más de la presente invención es proporcionar una única membrana que tenga el potencial de soportar condiciones ambientales adversas tales como altas concentraciones de ácido, base, disolventes orgánicos y condiciones de tratamiento en autoclave sin necesidad de ningún proceso de tratamiento tal como reticulación, recocido y similares.

Las ventajas de la invención divulgada se logran así de una manera económica, práctica y fácil. Aunque se han mostrado y descrito aspectos preferidos y ejemplos de configuraciones, debe entenderse que diversas modificaciones adicionales y configuraciones adicionales serán evidentes para los expertos en la materia. Se pretende que las realizaciones y configuraciones específicas aquí divulgadas sean ilustrativas de la naturaleza preferida y del mejor modo de practicar la invención, y no deberían interpretarse como limitaciones del alcance de la invención.

Tabla 1: Análisis del flujo de agua de membranas preparadas usando diferentes soportes porosos^a: A 1 bar de presión.

Concentración de polímero en solución de dopado (%)	Código de membrana	Soporte usado	No disolvente usado	Flujo de agua, J_w , a 2 bar ($1.m^{-2}.h^{-1}$)
6	M-1	FO2470	Agua	$16,3 \pm 2,8$
	M-2	H3160	Agua	$3,0 \pm 0,6$
	M-3	3324	Agua	$3,2 \pm 0,1$
	M-4	3265	Agua	$5,3 \pm 0,8$
	M-5	FO2470	NaOH	$9,3^a \pm 0,7$
4	M-6	FO2470	Agua	$30,2 \pm 6,6$

Tabla 2: Efecto del tiempo de secado al aire y la temperatura del baño de coagulación sobre el flujo de la membrana

Temperatura de gelificación (°C)	10		40		60	
Tiempo de secado al aire (seg)	32	64	32	64	32	64
Código de membrana	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12
Flujo de agua a 1 bar ($1.m^{-2}.h^{-1}$)	2,3, 2,94	2,36	2,87, 3,29	1,94	3,77, 2,15	2,56

5

Tabla 3: Estabilidad de la membrana M-6 frente a disolventes orgánicos

Disolvente usado	$J_{disolvente}$ ($1.metro^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$)	% Reducción en el espesor de la membrana	% Cambio en J_w
DMF	14,7	8	13,46
DMAc	6,6	15	10,11
IPA	7,0	4	8,68
Cloroformo	13,6	33	-59,42
THF	33,3	9	-12,84
Tolueno	12,7	27	-59,23
Hexano	c	20	-
Autoclave	-	13	-14,51

Tabla 4: Estabilidad frente a hexano de las membranas preparadas usando diferentes soportes porosos

Código de membrana	% Reducción en el espesor de la membrana	% Cambio en J_w
M-1	16,0	Deslaminado
M-2	57,5	-61,6
M-3	22,6	-41,1
M-4	28,8	-69,3

10 **Tabla 5:** Cambio en el flujo de agua después del tratamiento con ácido y base concentrados

Código de membrana	Tratamiento con H_2SO_4 25 N		Tratamiento con NaOH 2,5N	
	% Reducción en el espesor de la membrana	% Cambio en J_w	% Reducción en el espesor de la membrana	% Cambio en J_w
M-1	22,9	-23,7	12,7	-7,3
M-6	26,0	-36,1	11,5	-1,5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de una membrana porosa de ABPBI (ácido fosfórico dopado con (poli(2,5-benzimidazol) en el que dicho proceso comprende:
- a. disolver el polímero ABPBI en un disolvente para formar una solución de dopado;
 - b. colar la película de solución de dopado obtenida en la etapa (a) opcionalmente en un soporte poroso;
 - c. mantener la película obtenida en la etapa (b) al aire durante 5 minutos en condiciones ambientales y
 - d. coagular la película obtenida en la etapa (c) en un baño con un no disolvente a una temperatura de hasta 150 °C para obtener una membrana porosa.
- 10
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el disolvente utilizado en la etapa (a) es ácido concentrado, seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido trifluoroacético, ácido poli(fosfórico), solo o en combinaciones de los mismos.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el polímero ABPBI se disuelve en un disolvente o en una combinación de disolventes.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el disolvente se calienta para disolver el polímero.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la membrana se cuele en un soporte seleccionado del grupo que consiste en vidrio, poliéster, polipropileno, polietileno, poli(éter-éter-cetona), placas metálicas y materiales cerámicos.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el baño de coagulación comprende un no disolvente, solo o en combinación con un disolvente.
- 30 7. El proceso de la reivindicación 6, en el que el no disolvente usado se selecciona entre agua, alcohol y solución de base, preferiblemente base inorgánica.
8. Uso de la membrana porosa de ABPBI preparada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la separación de un soluto de disolventes seleccionados entre ácidos, bases y disolventes orgánicos, solos o en combinaciones de los mismos.

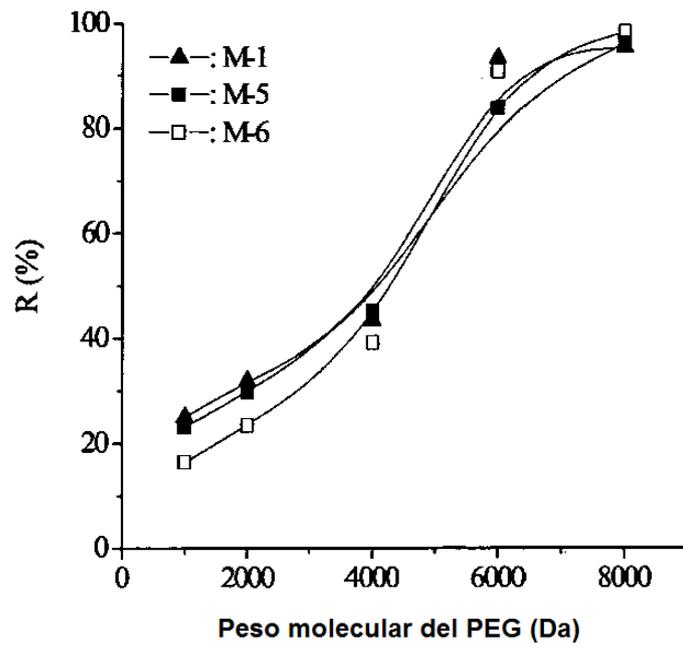


Figura 1

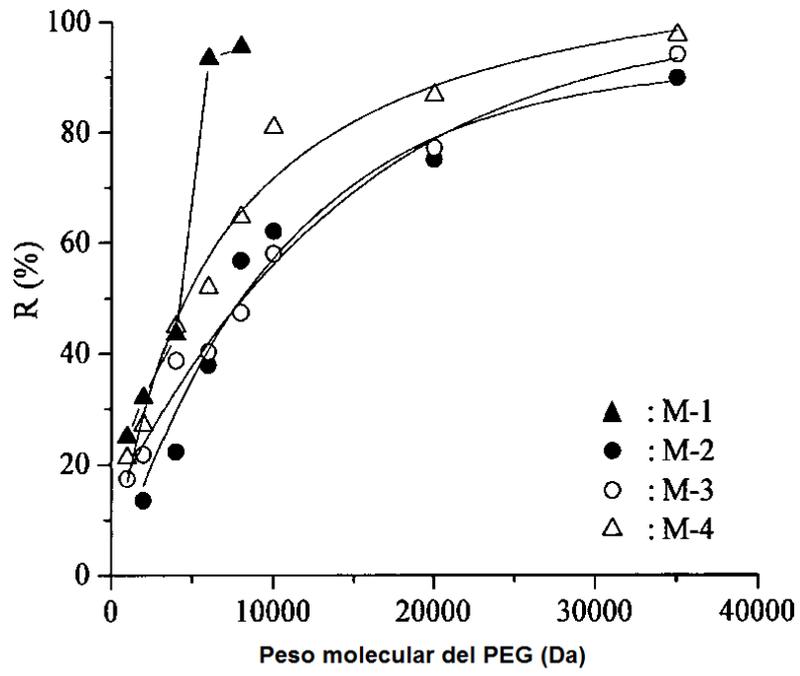


Figura 2