

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 728**

51 Int. Cl.:

B01D 65/08 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2015 PCT/EP2015/068585**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16023956**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2015 E 15757164 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3180112**

54 Título: **Procedimiento para la producción de revestimientos anti-incrustaciones de membranas compuestas de capa fina para la ósmosis inversa y la nanofiltración, membranas compuestas de capa fina de este tipo y su uso**

30 Prioridad:

13.08.2014 EP 14180835

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

04.04.2019

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. (50.0%)
Hansastraße 27c
80686 München, DE y
IAB IONENAUSTAUSCHER GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**SPOHN, UWE;
HIRSCH, ULRIKE;
RÜHL, MARCO;
TEUSCHER, NICO;
HEILMANN, ANDREAS y
SCHELLENBERG, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 707 728 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

Procedimiento para la producción de revestimientos anti-incrustaciones de membranas compuestas de capa fina para la ósmosis inversa y la nanofiltración, membranas compuestas de capa fina de este tipo y su uso

5 La invención se refiere a un procedimiento combinado para la funcionalización superficial molecular cuidadosa de la capa de separación muy fina, de acción selectiva, que se compone preferiblemente de poliamidas aromáticas, poliuretanos y/o poliureas, de membranas compuestas de capa fina para la ósmosis inversa (hiperfiltración) y para la nanofiltración, denominadas de forma resumida en lo que sigue como membranas de filtración de agua, con el fin de alcanzar un efecto anti-incrustaciones pasivo, sin perjudicar a la selectividad de la capa de separación selectiva del agua a base de poliamidas y la permeabilidad al agua de la membrana.

10 Procesos basados en membrana para el tratamiento del agua, p. ej., en la producción de agua potable, provisión de aguas industriales y purificación de aguas residuales o también en la tecnología de los alimentos y también la biotecnología trabajan en la mayoría de los casos de forma no estéril o monoséptica. Microorganismos presentes y biopolímeros acompañantes provocan la formación de biopelículas que se depositan sobre las membranas y en sus poros. Mediante la bio-incrustación provocada con ello se produce una reducción de la corriente de permeado, de la selectividad de separación y, a menudo, la colonización de gérmenes resistentes, bajo determinadas circunstancias también patógenos, cuyo exterminio completo (desinfección) requiere un empleo intenso de agentes desinfectantes o antibióticos. La separación de biopolímeros, tales como proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos favorece la formación de biopelículas microbianas y debería en la medida de lo posible eliminarse o minimizarse lo más posible. Todos los revestimientos y funcionalizaciones anti-incrustaciones deben obtener la función técnica de la membrana.

15 Esto es un reto técnico difícil de realizar, p. ej., particularmente en el caso de membranas de separación, en particular de membranas compuestas de capa fina para la ósmosis inversa. Además, se requiere que todas las medidas de anti-incrustaciones se puedan integrar en conceptos de fabricación e instalación vigentes.

25 En la práctica técnica, el problema de las incrustaciones en la membrana, en particular de las bio-incrustaciones, se resuelve mediante una limpieza mecánica, lavado, desinfección química, así como esterilización química y con vapor caliente. Actualmente, están favorecidas las medidas anti-incrustaciones que combinan una filtración previa (microfiltración y ultrafiltración), un empobrecimiento de las sustancias nutritivas (floculación, entre otros) y una limpieza química de la membrana mediante un tratamiento alternativo con soluciones de carácter ácido y alcalinas y con soluciones acuosas de cloro, cloro activo ligado o hipoclorito, en lo que sigue abreviadas, soluciones de cloro. La aplicación de soluciones de cloro ampliamente difundida, cada vez más frecuente en virtud de la asperización de la capa de separación selectiva en membranas de ósmosis inversa durante el tiempo de funcionamiento global conduce, en última instancia, a la destrucción de la membrana de separación. Todos estos modos de proceder requieren en la mayoría de los casos una interrupción más o menos prolongada de los procesos técnicos, un empleo elevado de agentes desinfectantes y de limpieza, antibióticos, energía y tiempo. En última instancia, las membranas de separación deben ser cambiadas tras un tiempo de proceso claramente acortado. Modificaciones hasta ahora conocidas de las superficies de la membrana mediante procedimientos químicos en húmedo conducen ciertamente a una inhibición del desarrollo de microorganismos que conduce a bio-incrustaciones, a una reducción de la adhesión de microorganismos y a una reducción de la adsorción de biopolímeros, pero no a una suspensión completa de las bio-incrustaciones. Capas de membranas sensibles a la hidrólisis, a los ácidos, álcalis y a la oxidación, p. ej., membranas compuestas de capa fina aplicadas predominantemente en la ósmosis inversa y en la obtención de agua desalada a partir de aguas industriales y agua marina, pueden modificarse químicamente en húmedo no sin fuertes modificaciones de las propiedades de la membrana o solo con grandes limitaciones en una fase de disolvente reactiva. Con el fin de poder producir membranas con propiedades de anti-incrustaciones, puede emplearse también la polimerización por injerto viva controlada. La polimerización por injerto viva controlada que comienza en los grupos de inicialización polimerizados en la sustancia de la membrana tal como, p. ej., en la polimerización por adición-fragmentación-transferencia de cadena en los radicales (RAFT), la polimerización por transferencia de átomos en los radicales en grupos bromo- y cloro-alquilo y la polimerización por injerto en los radicales inducida por grupos nitróxido es conocida a partir de los documentos WO 2010/015599 A1, CA 2.732.873 A1, CN 102112214 A, EP 2 313 184 A1, EP 2 313 184 B1, US 8.544.658 B1, US 2011/0189469 A1. El inconveniente de la polimerización por injerto viva controlada en superficies de membrana previamente tratadas químicamente en húmedo estriba en el rendimiento de separación y en la permeabilización fuertemente modificados que se espera de membranas compuestas de capa fina para la ósmosis inversa. El documento US 2009/308804 da a conocer un revestimiento anti-incrustaciones para una membrana de ósmosis inversa, en donde primeramente tiene lugar una activación por plasma de la superficie de la membrana (sin adición de productos químicos particulares) y luego una polimerización por injerto química en húmedo con ácido metacrílico.

55 Partiendo de ello, misión de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la producción de revestimientos anti-incrustaciones de membranas, sin que se perjudique la selectividad y la permeabilidad al agua de la membrana.

60 Esta misión se resuelve mediante el procedimiento con las características de la reivindicación 1 y la membrana compuesta de capa fina con las características de la reivindicación 10. En la reivindicación 15 se indican usos de acuerdo con la invención. Las reivindicaciones dependientes adicionales muestran perfeccionamientos ventajosos.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para la producción de revestimientos anti-incrustaciones de membranas, en el que

- 5 • en una primera etapa tiene lugar una funcionalización molecular primaria de la membrana en la fase gaseosa mediante activación química por plasma, es decir, una activación en el campo eléctrico de tensión continua o de tensión alterna y/o una activación fotoquímica de al menos un compuesto halógeno-orgánico transformable en la fase gaseosa y su unión covalente a la superficie de la membrana a través de los grupos halógeno, y
- en una segunda etapa tiene lugar una modificación química en húmedo mediante polimerización por injerto en los radicales de la membrana funcionalizada con grupos moleculares derivatizados con átomos de halógeno.

10 En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención se utilizan los compuestos tal como se definen en la reivindicación 1.

15 La modificación química en húmedo discurre en fase líquida, preferiblemente en solución acuoso-alcohólica y alcohólica. El procedimiento de acuerdo con la invención posibilita de esta forma la producción de una membrana de filtración del agua con propiedades anti-incrustaciones mejoradas mediante la combinación químicamente establecida de una funcionalización molecular de la superficie de la membrana mediante reacción en fase gaseosa con una polimerización por injerto en los radicales en la fase líquida.

20 La funcionalización molecular de la superficie de la membrana cuidadosa, que obtiene la función de la membrana, p. ej., mediante la introducción de grupos moleculares con contenido en halógeno mediante un proceso plasmático, se adapta en este caso químicamente a la reacción de polimerización que discurre posteriormente. El efecto anti-incrustaciones propiamente dicho se alcanza mediante el firme anclaje mediante polimerización por injerto de grupos químicos dispuestos suficientemente juntos y eficaces.

25 Para la funcionalización molecular en la fase gaseosa se eligen compuestos halógeno-orgánicos del grupo consistente en haluros de alilo, haluros de alquileo C₁ a C₈, preferiblemente haluros de alquileo C₁ a C₄, en particular haluros de metileno, haluros de alquilo C₁ a C₈, preferiblemente haluros de alquilo C₁ a C₄, en particular haluros de metilo, y mezclas de los mismos. Particularmente preferidos son bromuro de propilo, bromuro de etilo, bromuro de alilo, cloruro de alilo, bromuro de metileno, cloruro de metileno, bromuro de metilo, cloruro de metilo, así como mezclas de los mismos. En este caso se comprobó, sorprendentemente, que mediante el uso de los compuestos halógeno-orgánicos y su separación de la fase gaseosa es posible una modificación muy cuidadosa de las capas de la membrana sensibles. La activación química por plasma y/o fotolítica manteniendo los grupos funcionales químicamente a derivatizar conduce a la separación de estos en la membrana. La unión covalente del compuesto halógeno-orgánico tiene lugar en este caso a través de los radicales orgánicos, preferiblemente a través de puentes alquileo, en particular grupos metileno, etileno y propileno.

35 La cantidad de los grupos funcionales halógeno-orgánicos, a unir sobre la superficie de la membrana a modificar, oscila, por lo general, entre 0,01 y 5 por nanómetro cuadrado, preferiblemente entre 0,1 y 2 por nanómetro cuadrado.

Se prefiere, además, que los átomos de halógeno de los compuestos halógeno-orgánicos sean separados fotoquímica o catalíticamente, en particular con complejos de Cu(I), complejos de Cu(II) o complejos de Ru(III) bajo la formación de radicales inmovilizados, con lo cual se puede iniciar una polimerización por injerto en los radicales, en particular una polimerización pro transferencia de átomos (ATRP) viva con alquenos.

40 La polimerización por transferencia de átomos viva, controlada, se distingue porque la concentración de radicales libres se reduce mediante la adición de un complejo de metal de transición y en combinación con un proceso de transferencia de átomos con un compuesto halógeno-orgánico en tal medida que se inhiben ampliamente reacciones de rotura de la cadena. Por una polimerización viva se entienden polimerizaciones para la cuales no existe una reacción de rotura. Bajo "condiciones vivas" se posibilita el control de masas molares con una estrecha distribución.

45 La polimerización por transferencia de átomos viva, controlada, se lleva a cabo preferiblemente en una solución acuoso-alcohólica, eligiéndose el alcohol preferiblemente del grupo de metanol, etano, propanol, isopropanol, n-butanol, así como mezclas de los mismos.

Las temperaturas de reacción en el caso de la ATRP se encuentran preferiblemente en temperaturas de 10 y 80 °C, preferiblemente de 20 y 50 °C.

50 La ATRP tiene lugar preferiblemente bajo presión normal.

Como complejo de metales de transición en el caso de la ATRP se emplean preferiblemente complejos de cobre(I), en particular CuBr.

En el caso de la polimerización por transferencia de átomos se emplean poliacrilatos, polimetacrilatos y otros polivinilos que forman capas, los cuales dificultan o impiden la unión de biopolímeros, preferiblemente proteínas, de

- ácidos humínicos y de microorganismos. Dirigido significa que las cadenas de polímeros se polimerizan de forma controlada comenzando por átomos de halógeno que se inician en la superficie y unidos covalentemente, preferiblemente átomos de bromo y cloro, dirigidos apartándose de la superficie de la membrana a modificar, es decir, se desarrollan y de este modo se orientan de forma auto-organizante, determinándose la densidad de los cepillos de polímeros resultantes de este modo a través de la densidad y la disposición de los átomos de halógeno y de la geometría de las cadenas de polímeros. En el caso de la ATRP, durante la polimerización, las moléculas de monómeros se deslizan entre el átomo de halógeno y la cadena de polímero en desarrollo, de modo que el primero se encuentra siempre en el extremo de la cadena del polímero y, de esta forma, establece la dirección de la polimerización.
- 5
- 10 Preferiblemente, como monómeros en la segunda etapa del procedimiento de acuerdo con la invención se emplean metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), 2-metacrililoiloxietilfosforilcolina (al 97%, MPC) o hidróxido de [2-(metacrililoiloxi)etil]dimetil-(3-sulfopropil)amonio o mezclas de estos compuestos.
- 15 Como iniciadores pueden utilizarse, en general, compuestos bromo- y cloro-orgánicos, preferiblemente aquellos en los que los átomos de halógeno están unidos a grupos alquileo en posición terminal, preferiblemente se emplea α -bromoisobutirato de etilo.
- 20 Preferiblemente, la funcionalización molecular primaria se lleva a cabo en la fase gaseosa a la presión atmosférica, en particular en el intervalo de presiones de 100 a 1000 mbar o en vacío, en particular en el intervalo de presiones de 0,01 mbar a 100 mbar y a temperaturas en el intervalo de 10 a 150 °C, en particular de 20 a 50 °C. El plasma puede ser generado mediante una descarga a tensión continua, tensión alterna, alta frecuencia o de microondas o como plasma de electrones-ciclotrones-resonancia.
- 25 El material de la membrana o bien el material de la superficie de la membrana se elige preferiblemente del grupo consistente en un poliuretano, una poliamida o una poliurea. Estos materiales del sustrato presentan preferiblemente una estructura predominantemente aromática.
- De acuerdo con la invención, se proporciona asimismo una membrana compuesta de capa fina con al menos una capa de separación con un grosor de capa en el intervalo de 10 a 500 nm a base de una poliamida, un poliuretano, una poliurea o combinaciones o mezclas de los mismos, al menos una capa de polímero adicional, así como una estructura de soporte polimérica. En este caso, la capa de separación presenta un revestimiento anti-incrustaciones tal como el previamente descrito. Preferiblemente, la capa de separación se compone de una poliamida aromática.
- 30 La membrana compuesta de capa fina presenta una capa de separación, preferiblemente con un grosor en el intervalo de 50 a 300 nm y al menos una capa de polímero adicional con un grosor en el intervalo de 30 a 100 μ m y una estructura de soporte polimérica con un grosor en el intervalo de 50 a 100 μ m.
- 35 La al menos una capa de separación está modificada preferiblemente con una densidad de las cadenas de polímeros terminales de 0,01 a 2 cadenas de polímeros, de manera particularmente preferida de 0,05 a 1 cadena de polímero de los polivinilos, poliácridatos y/o polimetacrilatos generados mediante polimerización de desarrollo controlada, sin que se perjudiquen las propiedades de separación y la permeabilidad de la membrana compuesta de capa fina en más de un 20%.
- 40 La al menos una capa de polímero adicional contiene o se compone esencialmente de preferencia de polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, acetato de celulosa, poliimida, polieterimida o combinaciones de estos polímeros en forma de mezcla o copolímero. Habitualmente, sin embargo, también pueden emplearse otros polímeros formadores de membranas asimétricas. De manera preferida, la al menos una capa de polímero adicional se compone de polisulfona o polietersulfona.
- 45 Preferiblemente, la al menos una estructura de soporte se compone de una red selectiva, un tejido, una capa porosa o de combinaciones de los mismos. Estos pueden estar formados a base de un poliéster, una poliamida, una poliolefina u otro material de hilo polimérico. Preferiblemente, el material de hilo polimérico se compone de un poliéster. Preferiblemente, la estructura de soporte es una red de tamiz.
- 50 Las membranas de acuerdo con la invención encuentran uso en el tratamiento de las aguas, en particular en la producción de aguas potables, provisión de aguas industriales y purificación de aguas residuales o en la tecnología de los alimentos y la biotecnología.
- Las ventajas de las membranas producidas conforme al procedimiento de acuerdo con la invención se encuentran en las buenas propiedades anti-incrustaciones a un elevado rendimiento de separación y permeabilidad. Por lo tanto, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se proporcionan membranas particularmente duraderas y selectivas, de modo que las membranas ya no tienen que ser reemplazadas con tanta frecuencia y, con ello, se pueden reducir los costos.
- 55 Con ayuda de los siguientes Ejemplos se ha de explicar con mayor detalle el objeto de acuerdo con la invención, sin que éste se limite a las formas de realización específicas aquí representadas.

Ejemplo 1

Funcionalización mediante introducción de grupos moleculares con contenido en bromo en la fase gaseosa

Para la funcionalización con bromo de membranas de ósmosis inversa en plasma a baja presión se emplearon bromuro de alilo, bromoformo y 1-bromopropano. Las membranas de ósmosis inversa (para aguas residuales, alto rechazo) se adquirieron de IAB Ionenaustauscher GmbH, LANXESS AG. Para la funcionalización cuidadosa de bromo de la superficie de la membrana, la separación de o bien la modificación con los hidrocarburos bromados tiene lugar a partir del plasma a baja presión. Para ello, las muestras de membrana se fijaron sobre el inferior de dos electrodos de placa (diámetro: 150 mm, separación: 100 mm) y el espacio de reacción se cerró herméticamente. Bromuro de alilo, bromoformo o bromopropano se introdujeron a través de una válvula de aguja después del ajuste de una depresión de 0,1 Pa, hasta que se alcanzó la presión del proceso deseada de 2 a 4 Pa. El encendido del gas monómero tuvo lugar mediante la aplicación de una tensión definida en el intervalo de 900-1100 V en las dos placas del electrodo a 50 hercios. El tiempo del proceso indicado corresponde al tiempo durante el cual se aplicó una tensión. Cada 3 muestras de membrana de una membrana compuesta de capa fina se modificaron con bromuro de alilo, bromoformo o bien bromopropano a una tensión de 1100 V y a una presión del proceso de 4 Pa. Bromuro de alilo (al 99%, AB) se adquirió de Alfa Aesar y se utilizó tal como se obtuvo. El tiempo del proceso ascendió a 5 segundos. Mediante espectroscopía de rayos X (XPS) pudo detectarse bromo en las membranas revestidas o bien tratadas de este modo.

La Tabla 1 muestra la composición de los elementos próxima a la superficie. Los datos tuvieron lugar en porcentaje en átomos [% at]. Las desviaciones son desviaciones estándares a 9 posiciones de medición en 3 muestras paralelas.

Tabla 1:

Muestra	Br [% at]	C [% at]	N [% at]	O [% at]
No tratada	-	72,1 ± 0,41	10,4 ± 0,64	14,3 ± 0,65
Bromuro de alilo	3,4 ± 1,18	73,0 ± 0,79	9,0 ± 0,88	11,4 ± 0,75
Bromoformo	1,6 ± 0,28	66,1 ± 0,75	11,3 ± 0,60	17,9 ± 0,51
Bromopropano	4,2 ± 0,62	71,6 ± 0,58	8,6 ± 0,78	12,3 ± 0,91

A cada 100 átomos corresponden entre 1 y 5 átomos de bromo.

Ejemplo 2

Polimerización por injerto en los radicales con transferencia de átomos después de la funcionalización molecular de la superficie de la membrana

El desarrollo de oligómeros o bien polímeros sobre la superficie de la membrana tuvo lugar mediante polimerización en los radicales con transferencia de átomos (polimerización en los radicales por transferencia de átomos, ATRP) bajo la exclusión de oxígeno. El transcurso en principio del procedimiento para los ejemplos aquí mencionados se describe en lo que sigue. Bromuro de cobre(I) (CuBr, pureza > 99,99%) y el ligando 2,2'-bipiridina (bpy, pureza "99% Sigma Aldrich) se transfirieron, mezclados en la cantidad deseada, a un matraz de Schlenk y se desgasificaron mediante aclarado repetido con nitrógeno. Análogamente, el monómero utilizado en cada caso metacrilato de 2-hidroxietilo (99+ %, HEMA), 2-metacrililoiloxietilfosforilcolina (97%, MPC) o hidróxido de [2-(metacrililoiloxi)etil]dimetil-(3-sulfopropil)amonio (97%, SBMA) se transfirió a un matraz de Schlenk adicional y se desgasificó. Metanol (99,9%, p.a.) y agua doblemente destilada se incorporaron en cada caso en un recipiente adicional y asimismo se desgasificaron. A continuación, todos los recipientes utilizados se transfirieron a través de un sumidero a una caja de extracción con atmósfera de argón (> 99%). Como siguiente etapa tuvo lugar la preparación de solución de reacción 1 mediante la disolución del CuBr y de la bpy en metanol. Después de la disolución completa bajo agitación se obtiene una solución de reacción roja oscura. La solución de reacción 2 se preparó mediante la disolución del monómero en agua. La solución de reacción 1 se añadió entonces a la solución de reacción 2 y se agitó a fondo durante aproximadamente 30 segundos. A continuación, se añadió el iniciador α -bromoisobutirato de etilo (98%, EBIB) libre y disuelto y la solución resultante se agitó durante aproximadamente 30 segundos. La solución se dispuso en un recipiente de reacción concebido especialmente para la modificación de la membrana. Las muestras de membrana se almacenaron entonces de forma suelta, o sujetas en una celda de reacción de configuración distinta que solo posibilita el contacto unilateral en torno a muestras de membrana recortadas (diámetro aprox. 75 mm) con la solución de reacción. Una igualación de la temperatura de la reacción tuvo lugar mediante la transferencia de los recipientes de reacción a un termostato de aire que se encuentra en el interior de la caja de extracción, en el que la temperatura se ajustó entre 10 y 60 °C. Después de transcurrido el tiempo de reacción, las muestras de membrana se aclararon con cuidado primeramente en una mezcla de etanol y agua de acuerdo con la

relación utilizada para la reacción y, a continuación con agua pura. A continuación, las muestras se secaron.

Ejemplo 2.1

5 Poli-metacrilato de 2-hidroxietilo (poli-HEMA) y poli[2-(metacrililoxi)etil]dimetil-(3-sulfopropano) (poli-SBMA) se polimerizaron sobre membranas funcionalizadas con bromuro de alilo. Las concentraciones de los agentes ascendieron a 50 mmol/L de HEMA o bien SBMA, 1 mmol/L de EBIB, 1 mmol/L de CuBr y 2 mmol/L de bpy. Como disolvente se utilizó una mezcla 9:1 de agua con metanol. El tiempo de reacción ascendió a 1,5 h, 3 h y 20 h a 20 °C. Mediante XPS pudo medirse un aumento del contenido en oxígeno (HEMA) o bien del contenido en azufre (SBMA) de la superficie de la membrana en función del tiempo de reacción.

10 La Tabla 2 muestra la composición de la superficie de muestras de membrana modificadas por ATRP de acuerdo con el Ejemplo 2.1. Los datos son en porcentaje en átomos [% at]. Las desviaciones son desviaciones estándares de análisis llevados a cabo en 4 posiciones de medición.

Tabla 2

Muestra	Br [% at]	C [% at]	N [% at]	O [% at]	S [% at]
PHEMA 1,5 h	0,2 ± 0,12	73,8 ± 0,35	8,0 ± 0,19	15,2 ± 0,19	-
PHEMA 3 h	0,1 ± 0,02	72,8 ± 0,26	7,3 ± 0,21	18,5 ± 0,37	-
PHEMA 24 h	0,2 ± 0,06	72,8 ± 0,12	6,6 ± 0,19	19,1 ± 0,17	-
PSBMA 1,5 h	0,6 ± 0,05	71,7 ± 0,76	8,8 ± 0,39	15,5 ± 0,54	2,2 ± 0,13
PSBMA 3 h	0,5 ± 0,04	70,2 ± 0,34	7,8 ± 0,50	17,6 ± 0,77	2,9 ± 0,34
PSBMA 24 h	0,5 ± 0,06	67,8 ± 0,39	4,6 ± 0,21	22,1 ± 0,30	22,1 ± 0,30

Ejemplo 2.2

15 Poli-2-metacrililoioxietilfosforilcolina (poli-MPC) se polimerizó sobre membranas funcionalizadas con bromoformo (BF) o bromopropano (BP). Se emplearon 50 mmol/L de MPC, 1 mmol/L de EBIB, 1 mmol/L de CuBr y 2 mmol/L de bpy. Como disolvente se utilizó una mezcla 1:1 a base de agua y metanol. El tiempo de reacción ascendió a 2 h a 20°C.

20 Mediante XPS pudo detectarse un aumento del contenido en fósforo de la superficie de la membrana que se correlaciona con la cantidad de los monómeros polimerizados. Dado que la concentración en superficie de los grupos de inicialización accesibles se mantiene casi constante, a través de la cantidad del fósforo unido puede concluirse también el grado de polimerización medio.

25 La Tabla 3 muestra la composición de la superficie de muestras de membrana modificadas por ATRP de acuerdo con el Ejemplo 2.2. Los datos son en porcentaje en átomos [% at]. Las desviaciones son desviaciones estándares de análisis llevados a cabo en 3 posiciones de medición.

Tabla 3

Muestra	Br [% at]	C [% at]	N [% at]	O [% at]	S [% at]
PMPC (BF)	1,1 ± 0,09	66,3 ± 0,94	7,9 ± 0,66	21,3 ± 0,04	2,5 ± 0,07
PMPC (BP)	1,6 ± 0,19	68,9 ± 0,48	7,0 ± 0,52	19,2 ± 1,01	2,2 ± 0,11

Ejemplo 2.3

30 Poli-SBMA se polimerizó sobre membranas funcionalizadas con bromuro de alilo. Se emplearon 50 mmol/L de SBMA, 1 mmol/L de EBIB, 1 mmol/L de CuBr y 2 mmol/L de bpy. Adicionalmente, a la solución de reacción se añadieron 20 mmol/L de glucosa como agente reductor. Como disolvente se utilizó una mezcla 1:1 a base de agua y metanol. El tiempo de la reacción ascendió a 20 h. La temperatura de la reacción ascendió a 20°C, 35°C o 50°C. Mediante XPS pudo detectarse un aumento del contenido en azufre de la superficie de la membrana en función de la temperatura de reacción, con lo cual se daba una medida para el peso molecular alcanzado de las cadenas de los polímeros injertadas.

La Tabla 4 muestra la composición de la superficie de muestras de membrana modificadas por ATRP de acuerdo

ES 2 707 728 T3

con el Ejemplo 2.3. Los datos son en porcentaje en átomos [% at]. Las desviaciones estándares indicadas resultan de los valores medidos en 3 posiciones en la superficie de la membrana.

Tabla 4

Muestra	Br [% at]	C [% at]	N [% at]	O [% at]	S [% at]
PSBMA (20°C)	1,2 ± 0,02	68,2 ± 0,23	5,4 ± 0,11	21,3 ± 0,19	3,9 ± 0,05
PSBMA (35°C)	1,1 ± 0,06	66,6 ± 0,23	4,7 ± 0,07	23,8 ± 0,18	4,5 ± 0,12
PSBMA (50°C)	0,4 ± 0,32	67,0 ± 1,10	4,9 ± 0,14	22,5 ± 0,81	5,2 ± 0,60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de revestimientos anti-incrustaciones de membranas compuestas de capa fina para la ósmosis inversa, la nanofiltración y la ultrafiltración, en el que
 - 5 • en una primera etapa se lleva a cabo una funcionalización molecular primaria de la membrana en la fase gaseosa mediante activación química por plasma y/o fotoquímica de al menos un compuesto halógeno-orgánico transformable en la fase gaseosa, elegido del grupo consistente en haluros de alilo, haluros de alquileno C1 a C8, haluros de alquilo C1 a C8, y mezclas de los mismos y su unión covalente a la superficie de la membrana, y
 - 10 • en una segunda etapa tiene lugar una modificación química en húmedo de la membrana funcionalizada mediante polimerización por injerto en los radicales, en donde mediante la polimerización por injerto en los radicales se desarrollan poliacrilatos, polimetacrilatos y otros polivinilos que forman capas que dificultan o impiden la unión de biopolímeros, de ácidos humínicos y de microorganismos, comenzando en grupos funcionales unidos sobre la superficie de la membrana.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el al menos un compuesto halógeno-orgánico se selecciona del grupo que consiste en haluros de alquileno C₁ a C₄, en particular haluros de metileno, haluros de alquilo C₁ a C₄, en particular haluros de metilo, y mezclas de los mismos, preferiblemente bromuro de propilo, bromuro de etilo, bromuro de alilo, cloruro de alilo, bromuro de metileno, cloruro de metileno, bromuro de metilo, cloruro de metilo, así como mezclas de los mismos.
- 20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la unión covalente tiene lugar a través de puentes alquileno.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la funcionalización molecular primaria se lleva a cabo en la fase gaseosa a la presión atmosférica, en particular en el intervalo de presiones de 100 a 1000 mbar o en vacío en el intervalo de presiones de 0,01 a 100 mbar y a temperaturas en el intervalo de 20 a 150 °C, pero a lo sumo hasta la temperatura de descomposición de la capa de la membrana polimérica, en particular en el intervalo de 20 a 40 °C.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tratamiento químico por plasma tiene lugar con una descarga a tensión continua, tensión alterna, alta frecuencia o de microondas o como un plasma de resonancia ciclotrónica de electrones (ECR).
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que los átomos de halógeno de los compuestos halógeno-orgánicos se separan fotoquímicamente o mediante la acción catalítica, preferiblemente de complejos de Cu(I) y Cu(II), así como de complejos de Ru(III) con ligandos elegidos, preferiblemente ligandos de múltiples dientes, preferiblemente ligandos de amina y piridina de múltiples dientes, bajo formación de radicales inmovilizados.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación precedente, caracterizado por que partiendo de los átomos de halógeno unidos de forma covalente se forman radicales inmovilizados, a partir de los cuales se inicia una polimerización por injerto en los radicales, en particular una polimerización por transferencia de átomos viva, controlada, con alquenos, trabajándose preferiblemente en solución acuoso-alcohólica a temperaturas entre 10 y 80 °C, preferiblemente entre 20 y 50 °C, bajo presión normal y en presencia de complejos de cobre (I).
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación precedente, en el que los grupos funcionales unidos sobre la superficie de la membrana presentan átomos de halógeno.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la membrana presenta una superficie de membrana a modificar, y al menos la superficie de membrana a modificar se compone de una poliamida, un poliuretano o una poliurea, en cada caso preferiblemente con una estructura aromática, y de sus materiales compuestos.
- 45 10. Membrana compuesta de capa fina, con
 - al menos una capa de separación con un grosor de capa en el intervalo de 10 a 500 nm a base una poliamida, un poliuretano o una poliurea,
 - al menos una capa de polímero adicional, así como
 - una estructura de soporte polimérica,
- 50 en donde la capa de separación presenta un revestimiento anti-incrustaciones que se puede producir según una de las reivindicaciones precedentes.
11. Membrana compuesta de capa fina según la reivindicación 10, caracterizada por que la capa de separación

presenta un grosor en el intervalo de 50 a 300 nm y/o la al menos una capa de polímero adicional presenta un grosor en el intervalo de 30 a 100 μm y/o la estructura de soporte polimérica presenta un grosor en el intervalo de 50 a 100 μm .

- 5 12. Membrana compuesta de capa fina según la reivindicación 10 u 11, caracterizada por que la al menos una capa de separación está modificada con una densidad de la cadena de polímero terminal entre 0,01 y 5 cadenas de polímero por nanómetro cuadrado, preferiblemente entre 0,1 y 2 cadenas de polímero por nanómetro cuadrado, de los polivinilos, poliacrilatos y/o polimetacrilatos generados mediante polimerización de desarrollo controlada.
- 10 13. Membrana compuesta de capa fina según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizada por que la al menos una capa de polímero adicional contiene polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, acetato de celulosa, poliimida, polieterimida o combinaciones de estos polímeros en forma de mezcla o copolímero.
14. Membrana compuesta de capa fina según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizada por que la al menos una estructura de soporte se compone de una red selectiva, un tejido, una capa porosa o a base de combinaciones de los mismos.
- 15 15. Uso de la membrana compuesta de capa fina según una de las reivindicaciones 10 a 14, en el tratamiento de las aguas, en particular en la producción de aguas potables, provisión de aguas industriales y purificación de aguas residuales o en la tecnología de los alimentos y la biotecnología mediante ósmosis inversa y nanofiltración.