



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 588**

21 Número de solicitud: 200931271

51 Int. Cl.:

**C08G 73/06** (2006.01)

**B01D 71/62** (2006.01)

**B01D 53/00** (2006.01)

**B01D 71/64** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **24.12.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **08.07.2011**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**08.07.2011**

71 Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**  
**c/ Serrano, 117**  
**28006 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Abajo González, Javier de;**  
**Sánchez Rodríguez, Manuel L.;**  
**Maya Hernández, Eva M. y**  
**Campa, José G. de la**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas resistentes a la plastificación producida por gases.**

57 Resumen:

Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas resistentes a la plastificación producida por gases. La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una membrana formada por redes semiinterpenetradas, la membrana obtenible por este proceso y el uso de esta membrana en operaciones de separación de mezclas de gases en los que hay uno o varios gases condensables.

ES 2 362 588 A1

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de membranas poliméricas resistentes a la plastificación producida por gases.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una membrana formada por redes semiinterpenetradas, la membrana obtenible por este proceso y el uso de esta membrana en operaciones de separación de mezclas de gases en los que hay uno o varios gases condensables.

**Estado de la técnica anterior**

10 Los polímeros vítreos son de gran interés ya que se utilizan como membranas de separación de gases. Entre ellos caben destacar las poliamidas, los policarbonatos, los poliéteres, las polisulfonas o las poliimididas, porque presentan buen balance entre permeabilidad (cantidad de gas que atraviesa la membrana) y selectividad (preferencia de la membrana por un gas frente a otro). De todos ellos las poliimididas presentan en general un mejor balance permeabilidad-selectividad.

15 En algunos procesos de separación de gases como es la purificación del gas natural (que está contaminado con porcentajes altos de CO<sub>2</sub>) o en el refinado del petróleo, las membranas son sometidas a presiones muy elevadas de CO<sub>2</sub>. A pesar de sus buenas propiedades de permeación, los polímeros vítreos, y en particular las poliimididas aromáticas presentan como inconveniente principal que se plastifican cuando sobre ellas incide CO<sub>2</sub> a presiones elevadas. La plastificación produce un aumento de la permeabilidad después de pasar por un mínimo (presión de plastificación) y la membrana deja de ser selectiva además de perder propiedades mecánicas. Así pues, la plastificación debe suprimirse o minimizarse si se quieren desarrollar membranas productivas para llevar a cabo separaciones a alta presión.

25 Las dos estrategias más investigadas hasta el momento para intentar solucionar este problema son:

- a) entrecruzamiento de la poliimida y
- b) mezclar la poliimida con un polímero que no plastifique.

30 El proceso de entrecruzamiento de la poliimida se basa en disminuir la movilidad de las cadenas poliméricas. Implica que la poliimida original presente grupos reactivos en la cadena polimérica (ácidos carboxílicos, aminas, acetileno terminales etc.) para llevar a cabo el entrecruzamiento, por tanto queda limitada a polímeros funcionalizados de esa manera. En el artículo publicado por Hillock y Koros (Cross-Linkable Polyimide Membrane for Natural Gas Purification and Carbon Dioxide Plasticization Reduction, *Macromolecules*, 40, 583-582; 2007) se describe la obtención de una membrana formada a partir de un polímero que posee grupos ácido carboxílicos libres que reacciona con propanodiol para formar entrecruzamientos.

35 Además del entrecruzamiento químico también se ha investigado el entrecruzamiento por radiación UV y por tratamiento térmico. La radiación UV presenta como inconveniente que la poliimida debe ser fotosensible, por lo tanto también es una estrategia limitada (H. Kita, K. Tanaka, K.I. Okamoto, Effect of photocrosslinking on permeability and permselectivity of gases through benzophenone-containing polyimide, *Journal of Membrane Science*, 87, 139-147; 1994). El entrecruzamiento por tratamiento térmico se suele realizar a temperaturas cercanas a 400°C con lo que también sería una estrategia limitada a polímeros que degraden a temperaturas superiores (J.J. Krol, M. Boerrigter, G.H. Koops, Polyimide hollow fiber gas separation membranas: Preparation and the supresion of plasticization in propane/propylene environments.

40 En el artículo publicado por Kapantaidakis y colaboradores (C.G. Kapantaidakis, S.P. Kaldis, X.S. Dabou, G.P. Sakellaporopoulos, Gas permeation through PSF-PI miscible blend membranes, *Journal of Membrane Science*, 110, 239 (1996)) se describe la obtención de una membrana para separación de gases formada por una mezcla de polisulfona y poliimida. El proceso de mezclar la poliimida con un polímero que no plastifique, presenta como inconveniente principal los problemas de compatibilidad típicos de las mezclas (segregación de fases). Además a menudo la mezcla de polímeros resulta ser un material nuevo que presenta propiedades muy diferentes a las de la poliimida original.

55 Una tercera estrategia, mucho menos investigada, es la formación de redes semiinterpenetradas (SIPN) entre una matriz polimérica (polímero termoplástico) y un polímero termoestable. La manera general de preparar una SIPN es haciendo polimerizar un monómero difuncional o polifuncional dentro de la matriz polimérica termoplástica de manera que el resultado es una red que contiene los dos polímeros interpenetrados.

60 Hasta el momento sólo se ha descrito en la literatura un ejemplo de esta alternativa para resolver el problema de la plastificación. Se trata del trabajo de Bos y colaboradores (A. Bos, I.G.M. Punt, M. Wessling, H. Strathmann, Suppression of CO<sub>2</sub>-Plasticization by semiinterpenetrating polymer network formation, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36, 1547-1556 (1998)) en el que utilizan una poliimida comercial muy conocida, Matrimid<sup>®</sup>, y como monómero utilizan un oligómero denominado Thermid FA-700 que presenta dos grupos acetileno terminales. Preparan mezclas Matrimid<sup>®</sup>/Thermid FA-700/(70/30, 80/20 y 90/10) y llevan a cabo tratamientos térmicos a 265°C entre 60 y 120 min, para que los triples enlaces terminales reaccionen entre sí dando lugar a las SIPN correspondientes. Los estudios de permeación llevados a cabo con las tres SIPN del trabajo, demuestran que la plastificación

queda suprimida. Sin embargo, este procedimiento de obtención de membranas de separación de gases presenta varios inconvenientes:

5 - El oligómero Thermid FA-700 debe tener una longitud adecuada para que las SIPN tengan propiedades mecánicas suficientes y no se rompan. Esto requiere un control preciso del grado de polimerización a la hora de preparar este oligómero.

10 - Los derivados acetilénicos cuando polimerizan dan lugar a mezclas de productos habiéndose detectado derivados de benceno y naftaleno en la polimerización del Thermid FA-700. Las SIPN que se forman son por tanto mezcla de al menos tres polímeros.

- Los tiempos de polimerización para formar las SIPN dependen de la concentración de Thermid FA-700 siendo necesarios hasta 120 min de curado para la mezcla 90/10.

15 Por tanto, existe la necesidad de desarrollar membranas de polímeros de redes semiinterpenetradas siguiendo una estrategia adecuada y que no presenten los inconvenientes arriba mencionados.

### Descripción de la invención

20 Los autores de la presente invención han desarrollado un procedimiento de obtención de membranas poliméricas formadas por redes semiinterpenetradas que poseen resistencia a la plastificación en condiciones de alta presión de CO<sub>2</sub>, lo que hace que sean idóneas para usar en procesos de separación de gases.

25 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de una membrana formada por redes semiinterpenetradas que consiste en mezclar un polímero lineal, soluble y termoplástico con un monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato y un posterior curado a una temperatura entre 150 y 300°.

30 En la presente invención, se entiende como polímero termoplástico el polímero que pasa a ser fluido al calentarse por encima de su temperatura de fusión y pasa a estado sólido al enfriar, pudiendo repetirse el proceso de forma prácticamente indefinida.

35 En la presente invención se entiende como monómero u oligómero reactivo un compuesto de bajo peso molecular cuyas moléculas son capaces de reaccionar entre sí o con otras para dar lugar a un polímero entrecruzado, que no funde al calentarlo y que llega a degradarse sin fundir si la temperatura sobrepasa la temperatura de descomposición.

40 En la presente invención el término curado describe el proceso mediante el cual los oligómeros reactivos entrecruzan por acción del calor.

Los dicianatos utilizados en este procedimiento se preparan de manera sencilla a partir de difenoles según el procedimiento descrito por Grigat y Pütter (US Patent 3,978,028). La reacción es cuantitativa, sencilla y el dicianato, si la reacción se ha hecho siguiendo el protocolo adecuado, se obtiene con un grado de pureza superior al 97%. Entre los difenoles comerciales que se pueden utilizar están, por ejemplo, fenoltaleina, 4,4'-difenol, 4,4'-dihidroxi bifenilo, hexafluoroisopropilidendifenol, 4,4'-(9-fluoreniliden)difenol, 4,4'-adamantendifenol, bisfenol A y derivados de bisfenol A. Asimismo se puede utilizar otros difenoles sintéticos.

50 La polimerización de los dicianatos da lugar a un único polímero termoestable que comúnmente se denomina resina de cianurato, luego la SIPN será una mezcla de dos polímeros, la matriz termoplástica y la resina de cianurato entrecruzada correspondiente.

55 La temperatura a la que realizar el curado se puede determinar de manera sencilla utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) ya que en el termograma de un dicianato aparece una exoterma entre 150 y 300°C, cuyo máximo nos indica la temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción de curado. La reacción de polimerización o curado de los dicianatos se puede seguir muy fácilmente por FT-IR y DSC. El espectro de infrarrojo de un dicianato presenta dos bandas típicas (a veces es una, dependiendo de la simetría del dicianato) centradas a 2220 cm<sup>-1</sup> que corresponden a la tensión -OCN. Cuando el dicianato ha curado completamente, estas bandas desaparecen y emergen en el espectro dos nuevas centradas a 1560 y 1379 cm<sup>-1</sup> características de la resina de cianurato formada. En el termograma de la resina de cianurato debe observarse que la exoterma del dicianato desaparece, detectándose solo la temperatura de transición vítrea. En el artículo de Snow y colaboradores (A.W. Snow, L.J. Buckely, J. Armistead, NCOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>OCN cyanate ester resin. A detailed study. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37, 135, (1999)) se muestra un ejemplo de preparación de un dicianato, la conversión en la correspondiente resina de cianurato y su caracterización.

65 En una realización preferida, el polímero lineal, soluble y/o termoplástico se selecciona entre polímeros de condensación como son poliamidas alifáticas y aromáticas, poliésteres aromáticos y alifáticos, policarbonatos, polióxidos de fenileno y sus copolímeros como son poli(éter cetona)s y poli(éter sulfonas), poliamida-imidas, poliimidas, polisulfonas, polifenilensulfuros y otros poriarilenos o polifenilenos funcionalizados; o polímeros de adición como son

poli(éter amida)s, poliéteres alifáticos, poliolefinas fluoradas y perfluoradas, polisiloxanos y otros polímeros de adición lineales y solubles o termoplásticos. Más preferiblemente, el polímero lineal, soluble y/o termoplástico es una poliimida.

5 En otra realización preferida, el monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato es derivado de difenoles o polifenoles comerciales o sintéticos.

En otra realización preferida, el monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato está presente en una proporción de 0,5-99. Más preferiblemente, el monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato está presente en una proporción de 0,5-50%.

En otra realización preferida, se utiliza un catalizador caracterizado por ser un compuesto con hidrógenos activos combinados con complejos de metales de transición. Por ejemplo se puede utilizar una mezcla de nonilfenol y naftenato de cobre.

15 La presente invención se refiere a membranas planas y fibras huecas en la forma de membrana integral asimétrica, densa o en la forma de membrana compuesta, pudiendo actuar el sistema SIPN como capa delgada activa o como capa porosa soporte.

20 En otro aspecto, la presente invención se refiere a una membrana obtenible por el proceso anteriormente descrito que se caracteriza porque es resistente a la plastificación en condiciones de presión de CO<sub>2</sub> de entre 1 a 30 Bar.

En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de la membrana antes mencionada para un proceso de separación de gases.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

**Descripción de las figuras**

35 Fig. 1. Representa el monómero difuncional polimeriza dando lugar a un polímero termoestable que le va a conferir rigidez a la red semiinterpenetrada reduciendo la movilidad del polímero termoplástico (negro) y por tanto reduciendo la plastificación.

40 Fig. 2. Representa la estructura química de una resina de cianurato obtenida por curado a partir del correspondiente dicianato.

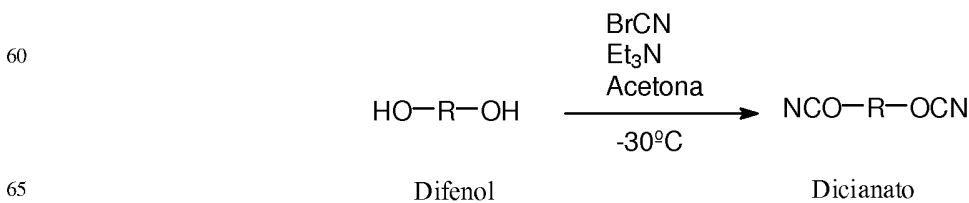
Fig 3. Representación de la permeabilidad al CO<sub>2</sub> frente a la presión de alimentación de CO<sub>2</sub> de una membrana que sufre plastificación (a) y una membrana que no plastifica o en la que se ha suprimido la plastificación (b).

**Ejemplos**

*Métodos Generales*

*Método general de obtención de dicianatos*

50 En un reactor de pared doble conectado a un criostato se dispone, difenol (x moles), bromuro de cianógeno (3x moles) y acetona. La mezcla se agita bajo atmósfera de nitrógeno hasta que alcance -30°C. A continuación se añade gota a gota una mezcla de trietilamina (recién destilada o de alto grado de pureza) (3x moles) y acetona dispuestos en un embudo de adición compensada. La reacción se deja agitando 2 h a 0°C, tras lo cual se filtra y el filtrado se añade sobre una mezcla agua/hielo, donde el dicianato precipita en forma de sólido blanquecino. Se filtra, se lava con agua y se purifica por cromatografía en gel de sílice si fuese necesario. El siguiente esquema representa la reacción de transformación de un difenol en el correspondiente dicianato:



## ES 2 362 588 A1

Las condiciones que se describen en éste método son optimizables, por lo que deben considerarse como ilustrativas, y en ningún caso implican limitaciones para una posterior aplicación del procedimiento.

*Método general de preparación y caracterización de redes semiinterpenetradas (SIPN) basadas es polímero termo-plásticos y dicianatos*

Se prepara una disolución de polímero en un disolvente en el que sea soluble (10-15% peso/volumen). A continuación se añade dicianato en la proporción deseada. La disolución resultante se filtra (poro de  $3.1 \mu\text{m}$ ) y se deposita sobre un vidrio nivelado. Se tapa con un embudo y se deja que el disolvente se evapore. Una vez evaporado se obtiene un filme que se despega del vidrio con facilidad. A continuación se introduce en una estufa a la temperatura de evaporación del disolvente y a vacío durante al menos 12 h para eliminar los restos de disolvente.

Los filmes secos se introducen en un recipiente de vidrio que dispone de dos llaves de vacío. El recipiente se purga 3 veces haciendo ciclos de llenado con  $\text{N}_2$  y vacío y finalmente se introduce bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  en una estufa para que tenga lugar la polimerización y formar la SIPN. Las temperaturas de curado pueden variar entre 150 y  $300^\circ\text{C}$  y tiempos entre 30 min y 12 h.

Las condiciones que se describen en éste método son optimizables, por lo que deben considerarse como ilustrativas, y en ningún caso implican limitaciones para una posterior aplicación del procedimiento.

La formación de la red se comprueba por FT-IR y DSC. Por FT-IR se observa la desaparición de la banda o bandas centradas a  $2220 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la tensión OCN del dicianato. Por DSC se observa la desaparición completa de la exoterma de curado del dicianato y la aparición de una única temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) correspondiente a la SIPN.

*Evaluación de la plastificación de las SIPN*

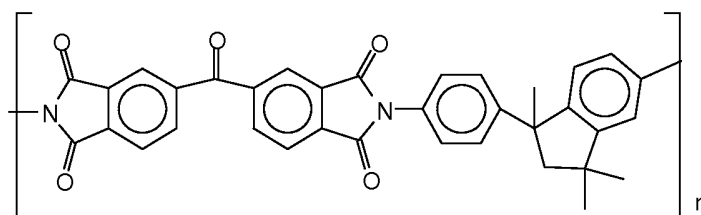
Se lleva a cabo en un permeador barométrico especialmente diseñado y construido en nuestro grupo laboratorio. Las membranas SIPN se someten a presiones de  $\text{CO}_2$  entre 1 y 30 atm y se determina la permeabilidad para cada presión de alimentación de  $\text{CO}_2$ . Si la permeabilidad permanece constante en el intervalo de presiones evaluado se puede confirmar ausencia de plastificación. Por el contrario, si se observa un mínimo a partir del cual la permeabilidad comienza a subir, se establecerá que la plastificación no ha sido suprimida (Figura 3).

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de los materiales y el procedimiento.

### Ejemplo 1

*Preparación y evaluación de una SIPN de Matrimid® y dicianato de fenolftaleina (99.5/0.5)*

Se utilizó Matrimid® como matriz polimérica termoplástica. El Matrimid® es una poliimida comercial que presenta una presión de plastificación aproximada 12 atmósferas y cuya estructura química se muestra a continuación



El dicianato de fenolftaleina se prepara siguiendo el método descrito anteriormente utilizando fenolftaleina como difenol precursor. La caracterización por FT-IR,  $^1\text{H-RMN}$  y análisis elemental confirman la estructura propuesta.

La red semiinterpenetrada de Matrimid® y dicianato de fenolftaleina (99.5/0.5) se prepara siguiendo el método descrito anteriormente utilizando 0.995 g de Matrimid®, 0.005 g de dicianato de fenolftaleina y 10 mL de diclorometano.

El protocolo de curado que se llevó a cabo fue el siguiente: se calentó la estufa hasta  $250^\circ\text{C}$  y se mantuvo 30 min a esa temperatura. Luego se elevó a  $280^\circ\text{C}$  y se mantuvo otros 30 min a esta temperatura.

## ES 2 362 588 A1

El espectro de FT-IR de la red mostró la ausencia de las bandas a  $2220\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a la tensión OCN del dicianato. Por DSC se observó la aparición de una única Tg a  $320^\circ\text{C}$ .

5 La membrana SIPN se evaluó siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3 y presentó los mismos valores de permeabilidad en el intervalo de presión estudiado lo que indicó ausencia de plastificación. Los valores medios de permeabilidad al  $\text{CO}_2$  fueron de 4.5 Barrers.

### Ejemplo 2

10 *Preparación y evaluación de una SIPN de Matrimid<sup>®</sup> y dicianato de fenolftaleina (99/1)*

Se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 1 pero se emplearon 0.99 g de Matrimid<sup>®</sup> y 0.01 g de dicianato de fenolftaleina.

15 Tg de la SIPN =  $317^\circ\text{C}$ .

Ausencia de plastificación.  $P(\text{CO}_2)$  media= 4 Barrers.

### 20 Ejemplo 3

*Preparación y evaluación de una SIPN de Matrimid<sup>®</sup> y dicianato de fenolftaleina (97/3)*

25 Se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 1 pero se emplearon 0.97 g de Matrimid<sup>®</sup> y 0.03 g de dicianato de fenolftaleina.

Tg de la SIPN =  $305^\circ\text{C}$ .

30 Ausencia de plastificación.  $P(\text{CO}_2)$  media= 3.5 Barrers.

### Ejemplo 4

35 *Preparación y evaluación de una SIPN de Matrimid<sup>®</sup> y dicianato de fenolftaleina (95/5)*

Se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 1 pero se emplearon 0.95 g de Matrimid<sup>®</sup> y 0.05 g de dicianato de fenolftaleina.

40 Tg de la SIPN =  $299^\circ\text{C}$ .

Ausencia de plastificación.  $P(\text{CO}_2)$  media= 3 Barrers.

### 45 Ejemplo 5

*Preparación y evaluación de una SIPN de Matrimid<sup>®</sup> y dicianato de fenolftaleina (91/9)*

50 Se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 1 pero se emplearon 0.91 g de Matrimid<sup>®</sup> y 0.09 g de dicianato de fenolftaleina.

Tg de la SIPN =  $294^\circ\text{C}$

Ausencia de plastificación.  $P(\text{CO}_2)$  media= 2.5 Barrers.

55

### Ejemplo 6

*Preparación y evaluación de una SIPN de Matrimid<sup>®</sup> y dicianato de fenolftaleina (83/17)*

60 Se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 1 pero se emplearon 0.83 g de Matrimid<sup>®</sup> y 0.17 g de dicianato de fenolftaleina.

Tg de la SIPN =  $291^\circ\text{C}$ .

65 Ausencia de plastificación.  $P(\text{CO}_2)$  media < 2 Barrers.

## ES 2 362 588 A1

### Ejemplo 7

*Preparación y evaluación de una SIPN de Matrimid<sup>®</sup> y dicianato de fenolftaleína (77/23)*

5 Se siguió el mismo procedimiento que el descrito en el ejemplo 1 pero se emplearon 0.77 g de Matrimid<sup>®</sup> y 0.23 g de dicianato de fenolftaleína.

Tg de la SIPN = 305°C.

10 Ausencia de plastificación. P(CO<sub>2</sub>) media < 2 Barrers.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de una membrana formada por redes interpenetradas que consiste en mezclar un polímero lineal, soluble y termoplástico con un monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato y un posterior curado a una temperatura entre 150 y 300°.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el polímero lineal, soluble y termoplástico se selecciona entre polímeros de condensación como son poliamidas alifáticas y aromáticas, poliésteres aromáticos y alifáticos, policarbonatos, polioxidos de fenileno y sus copolímeros como son poli(éter cetona)s y poli(éter sulfonas), poliamida-imidas, poliimidas, polisulfonas, polifenilensulfuros y otros poriarilenos o polifenilenos funcionarizados; o polímeros de adición como son poli(éter amida)s, poliéteres alifáticos, poliolefinas fluoradas y perfluoradas, polisiloxanos y otros polímeros de adición lineales y solubles o termoplásticos.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 en el que el polímero lineal es una poliimida.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 en el que el monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato es derivado de difenoles o polifenoles comerciales o sintéticos.

20 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 en el que el monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato está presente en una proporción de 0,5-99%.

6. Procedimiento según la reivindicación 5 en el que el monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato está presente en una proporción de 0,5-50%.

25 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6 en el que se utiliza un catalizador **caracterizado** por ser un compuesto con hidrógenos activos combinados con complejos de metales de transición.

8. Membrana obtenible mediante el procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7.

30 9. Membrana según la reivindicación 8 **caracterizada** porque es resistente a la plastificación en condiciones de presión de CO<sub>2</sub> de entre 1 a 30 Bar.

10. Uso de la membrana de las reivindicaciones 8 y 9 para operaciones de separación de gases.

35

40

45

50

55

60

65



Fig. 1



Fig. 2

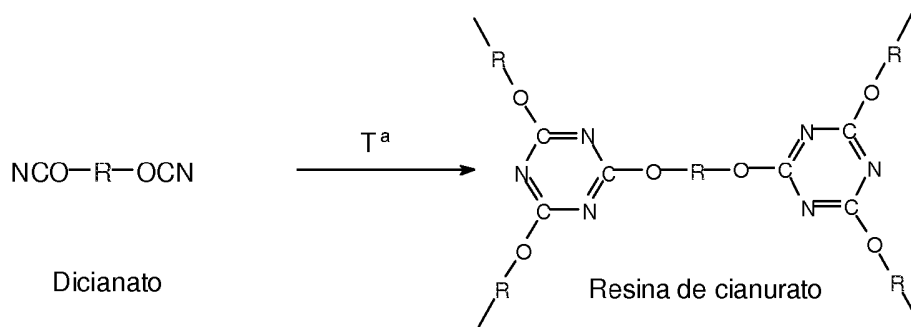
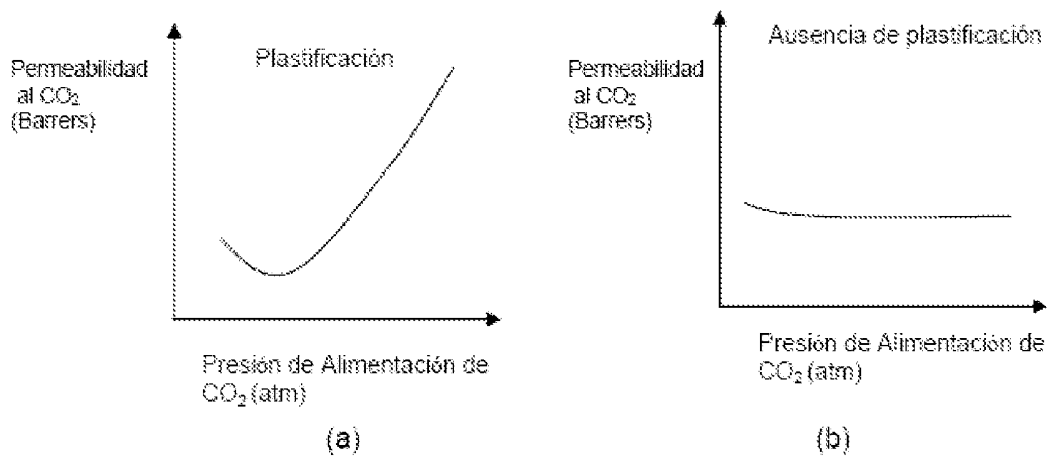


Fig. 3





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 200931271

22 Fecha de presentación de la solicitud: 24.12.2009

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl. : Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LEE, B.K. et al. Morphology and Properties of Semi-IPNs of Polyetherimide and Bisphenol A Dicyanate. Polymers for Advanced Technologies, 1995, Vol. 6, páginas 402-412. Ver Introducción y Experimental.	1-10
X	WERTZ, D.H. et al. Dicyanate Semi IPNs-A New Class of High Performance High Temperature Plastics. Polymer Engineering and Science, Septiembre 1985, Vol. 25, Número 13, páginas 804-806. Ver página 804; Tabla 1.	1-10
A	LOW B.T. et al. Tuning the Free Volume Cavities of Polyimide Membranes via the Construction of Pseudo-Interpenetrating Networks for Enhanced Gas Separation Performance. Macromolecules, 2009 (publicado en la web 19.08.2009), Vol 42, páginas 7042-7054. Ver resumen.	1-10
A	US 4996267 A (GERTH DALE et al.) 26.02.1991, ejemplos; columna 2, línea 46 – columna 3, línea 65; columna 4, líneas 53-55; columna 5, líneas 32-60.	1-10
A	GRANDE D. et al. Porous thomosets via hydrolytic degradation of poly(epsilon-caprolactone) fragments in cyanurate-based hybrids networks. European Polymer Journal, 2008 Vol. 44, páginas 3588-3598. Ver 1. Introducción y 2.1. Materiales y Preparación.	1-10
A	WO 2006094404 A1 (CANADA NAT RES COUNCIL et al.) 14.09.2006, párrafos [0055],[0057].	1-10

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
29.04.2011

Examinador  
M. Bautista Sanz

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08G73/06** (2006.01)

**B01D71/62** (2006.01)

**B01D53/00** (2006.01)

**B01D71/64** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08G, B01D, C08L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.04.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-9	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-10	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	LEE, B.K. et al. Polymers for Advanced Technologies, Vol. 6, pp 402-412.	1995
D02	WERTZ, D.H. et al. Polymer Engineering and Science, Vol. 25, Nº 13, pp 804-806.	1985
D03	LOW B.T. et al. Macromolecules, Vol 42, pp. 7042-7054.	19.08.2009

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración.**

El objeto de la invención es un procedimiento de preparación de una membrana de redes interpenetradas, la membrana así obtenida y el uso para separación de gases. El procedimiento consiste en el mezclado de un polímero lineal, soluble y termoplástico con un monómero u oligómero reactivo con dos o más grupos cianato y posterior curado a una temperatura entre 150 y 300°C.

NOVEDAD (Art. 6.1. de la ley de patentes 11/1986)

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de redes semi-interpenetradas mediante el mezclado de un polímero termoplástico (poliésterimida) con un monómero dicianato de bisfenol-A y posterior curado. La tabla 1 muestra las rampas de curado para distintos porcentajes de poliésterimida entre 0 y 100% estando las temperaturas de curado comprendidas entre 180°C y 285°C (Ver Introducción y Experimental).

Por lo tanto, en vista a lo divulgado en D01 las reivindicaciones 1 a 9 carecen de novedad (Art. 6.1. de la ley de patentes 11/1986).

El documento D02 divulga la preparación en dos etapas de redes semiinterpenetradas mediante la disolución de un polímero termoplástico en un monómero dicianato de bisfenol A y posterior curado entre 250 y 300°C para que el dicianato entrecruce y genere la red semi-interpenetrada. El tiempo de curado depende de la temperatura, el catalizador y porcentaje del mismo utilizado (página 804). La tabla 1 muestra los distintos termoplásticos utilizados (policarbonato, polisulfona, poliésteres y poliétersulfona) en proporciones 50/50 termoplástico/dicianato.

En vista a lo divulgado en D02 las reivindicaciones 1,2 y 4-9 carecen de novedad (Art. 6.1. de la ley de patentes 11/1986).

ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1. ley de patentes 11/1986)

En relación a la reivindicación 10 relativa al uso de la membrana obtenida en operaciones de separación de gases se considera nueva aunque sin actividad inventiva dado que ya se conoce del estado de la técnica la utilización de membranas con redes interpenetradas de termoplásticos con otros polímeros entrecruzados para hacerlas más resistentes a la plastificación de los gases que intervienen en estos procesos (Ver D03: resumen).