



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 314**

51 Int. Cl.:

B01D 69/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08728624 .1**

96 Fecha de presentación : **31.01.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2117688**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Membrana de poliamida modificada.**

30 Prioridad: **05.02.2007 US 899451 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2011

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES L.L.C.**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Niu, Q. Jason;**
Mickols, William, E. y
Zhang, Chunming

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Membrana de poliamida modificada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION:**CAMPO DE LA INVENCION:**

- 5 La invención se refiere en general a membranas de poliamida incluyendo métodos para modificar dichas membranas mediante la aplicación de modificadores incluyendo, pero sin limitación, ciertos compuestos basados en oxazolina y/o tiazolina, derivados y polímeros de los mismos.

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

- 10 Las membranas de poliamida se han usado durante décadas para efectuar separaciones de fluidos. Es un ejemplo clásico de dicha membrana la membrana FT-30™ de FilmTec Corporation, que comprende una lámina de polisulfona microporosa con una capa de poliamida de película fina. La capa de poliamida se obtiene mediante una reacción de policondensación interfásica entre un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo polifuncional como se describe en las patentes de EE.UU. nº: 4.277.344 y 5.658.460 de Cadotte *et al.*; US 6.878.278 de Mickols; US 6.024.873 de Hirose y US 4.950.404 de Chau. Se describen métodos de modificación de
- 15 dichas membranas de poliamida en las patentes de EE.UU. nº 5.876.602 de Jons *et al.*, US 5.755.964 y US 6.280.853 de Mickols, US 4.888.116, US 4.765.897, US 4.964.998 de Cadotte *et al.*, US 200110251883 de Niu, US 5.178.766 de Ikeda *et al.*, US 6.913.694 y US 2007/0175821 de Koo *et al.* Se describen aún otros métodos de modificación de una membrana de poliamida en los documentos WO 2007/133362 de Mickols *et al.* y EP-A-0.421.676.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

- 20 La invención incluye una membrana de poliamida modificada y un método para preparar y usar la misma. La presente invención incluye muchas realizaciones de puesta en contacto. Las realizaciones preferidas exhiben un rendimiento mejorado que incluye un rechazo aumentado de ciertas especies, por ejemplo, cloruro de sodio y/o ácido bórico, y una incrustación reducida, propiedades antimicrobianas aumentadas y/o una estabilidad al almacenamiento mejorada.
- 25

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION:

- 30 La invención no está limitada particularmente a un tipo, construcción o forma específicos de membrana de poliamida o aplicación. Es decir, la presente invención es aplicable a membranas de poliamida de lámina plana, tubulares y de fibra hueca usadas en una variedad de aplicaciones incluyendo separaciones de fluidos por ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF). Sin embargo, la invención es particularmente útil para modificar membranas de poliamida compuestas tales como las anteriormente descritas en la sección de antecedentes. Estos tipos de membranas compuestas se proporcionan comúnmente en forma de una lámina plana que comprende un soporte microporoso y una capa de poliamida de "película fina". Dichas membranas de poliamida compuestas se usan lo más comúnmente en módulos enrollados en espiral para separaciones de OI y NF.

- 35 La membrana de poliamida de la presente divulgación puede prepararse mediante polimerización interfásica de un monómero de amina polifuncional con un haluro de acilo polifuncional, en la que cada término se pretende que designe tanto el uso de una sola especie como de múltiples especies de aminas en combinación, o de haluros de acilo en combinación, sobre al menos una superficie de un soporte poroso. Como se usa en la presente memoria, "poliamida" es un polímero en el que los ligamientos amida (-C(O)NH-) tienen lugar a lo largo de la cadena molecular. El monómero de amina polifuncional y el haluro de acilo polifuncional pueden suministrarse al soporte poroso mediante una etapa de recubrimiento con disolución, en que el monómero de amina polifuncional puede recubrirse en disolución acuosa y el haluro de acilo puede recubrirse en una disolución basada en compuesto orgánico. Aunque las etapas de recubrimiento pueden ser "no secuenciales" (concretamente, no seguir un orden específico), preferiblemente el monómero de amina polifuncional se recubre sobre el soporte poroso en primer lugar,
- 40
- 45 seguido del haluro de acilo polifuncional. El recubrimiento puede realizarse mediante pulverización, recubrimiento de película, por rodillos o mediante el uso de un tanque de inmersión, entre otras técnicas de recubrimiento. La disolución en exceso puede retirarse del soporte mediante chorros de aire y/o agua, secadores o estufas, entre otros.

- 50 El monómero de amina polifuncional puede tener grupos amino primarios o secundarios y pueden ser aromáticos (p. ej., m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,3,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol y xililendiamina) o alifáticos (p. ej., etilendiamina, propilendiamina y tris-(2-diaminoetil)amina). Los ejemplos de monómeros de amina polifuncionales preferidos incluyen aminas primarias que tienen dos o tres grupos amino, por ejemplo, m-fenilendiamina, y aminas secundarias alifáticas que tienen dos grupos amino, por ejemplo, piperazina. El monómero de amina polifuncional puede aplicarse al soporte poroso en
- 55 forma de disolución acuosa. La disolución acuosa puede contener de 0,1 a 20% en peso, y más preferiblemente, de

0,5 a 6% en peso, de monómero de amina polifuncional. Una vez que se ha recubierto el soporte poroso, se puede eliminar opcionalmente la disolución acuosa en exceso.

El haluro de acilo polifuncional se recubre preferiblemente en una disolución basada en compuesto orgánico que incluye un disolvente no polar, aunque el haluro de acilo polifuncional se puede suministrar en fase vapor (p. ej. para haluros de acilo polifuncionales que tienen suficiente presión de vapor). El haluro de acilo polifuncional es preferiblemente de naturaleza aromática y contiene al menos dos y preferiblemente tres grupos haluro de acilo por molécula. Debido a su coste más bajo y a su mayor disponibilidad, generalmente se prefieren los cloruros frente a los correspondientes bromuros y yoduros. Un haluro de acilo polifuncional preferido es cloruro de trimesoilo (TMC). El haluro de acilo polifuncional puede disolverse en un disolvente orgánico en un intervalo de aproximadamente 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 3% en peso, y suministrarse como parte de una operación de recubrimiento continua. Los disolventes adecuados son aquellos que son capaces de disolver el haluro de acilo polifuncional y que son inmiscibles con agua, p. ej., hexano, ciclohexano, heptano e hidrocarburos halogenados tales como la serie FREON. Los disolventes preferidos incluyen aquellos que no constituyen una amenaza para la capa de ozono y que sin embargo son lo suficientemente seguros en términos de sus puntos de inflamación e inflamabilidad para experimentar un procesamiento rutinario sin tener que tomar precauciones extremas. Los hidrocarburos de alto punto de ebullición, concretamente aquellos con puntos de ebullición mayores de aproximadamente 90°C, tales como hidrocarburos de 8 a 14 átomos de carbono y mezclas de los mismos, tienen puntos de inflamación más favorables que los hidrocarburos que contienen de 5 a 7 átomos de carbono, pero son menos volátiles. Es un disolvente orgánico preferido ISOPAR™, disponible en Exxon Chemical Company.

Una vez puestos en contacto entre sí, el haluro de acilo polifuncional y el monómero de amina polifuncional reaccionan en la interfase de la superficie formando una membrana de poliamida. En realizaciones en que la membrana de poliamida se forma sobre un soporte poroso, la membrana de poliamida se designa a menudo como "capa de discriminación" de poliamida o "capa de película fina". Como se usa en la presente memoria, "membrana de poliamida" puede designar una membrana de poliamida y/o una capa de discriminación de poliamida formada sobre un soporte poroso.

El tiempo de reacción del haluro de acilo polifuncional y el monómero de amina polifuncional puede ser menor de un segundo, pero el tiempo de contacto se encuentra en el intervalo de 1 a 60 s, tras los que el exceso de líquido se puede eliminar opcionalmente mediante un chorro de aire, baño o baños de agua o secador. La eliminación del agua y/o disolvente orgánico en exceso puede conseguirse secando a temperaturas elevadas, por ejemplo, de 40°C a 120°C, aunque se puede usar secado al aire a temperatura ambiente.

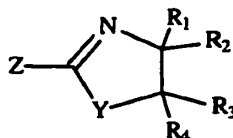
El soporte poroso puede ser un soporte microporoso en diversas realizaciones, pudiendo ser el soporte microporoso un material polimérico que contiene tamaños de poros que son de tamaño suficiente para permitir el paso de permeado a su través pero no lo suficientemente grandes como para interferir con el tránsito por una membrana de poliamida fina formada sobre el mismo. Por ejemplo, el tamaño de poro del soporte puede estar en el intervalo de 1 nm a 500 nm. Los diámetros de poro mayores de 500 nm pueden permitir, en algunos casos, que la membrana de poliamida se combe en los poros, desestabilizando así la configuración de lámina plana deseada en algunas realizaciones. Los ejemplos de soportes porosos incluyen aquellos hechos de polisulfona, polietersulfona, poliimida, poliamida, polieterimida, poliacrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), polietileno, polipropileno y diversos polímeros halogenados tales como poli(fluoruro de vinilideno). El soporte poroso puede estar hecho también de otros materiales. En algunas realizaciones, el soporte poroso puede tener un grosor en el intervalo de 25 µm a 125 µm.

El método en cuestión comprende en general la etapa de poner en contacto una membrana de poliamida con un "modificador" como se describirá a continuación. El método puede estar integrado en el método de preparación de la membrana de poliamida, p. ej. durante la formación real de la membrana de poliamida misma; sin embargo, en realizaciones preferidas, el método en cuestión se practica después de la formación de la membrana de poliamida. Por ejemplo, en una realización, el método en cuestión es parte un proceso de fabricación continuo de membrana y se ejecuta justo después de la formación de la membrana compuesta de poliamida; mientras que en otras realizaciones, la membrana de poliamida puede formarse y almacenarse antes del tratamiento mediante el método en cuestión. La etapa de "puesta en contacto" se pretende que describa ampliamente cualquier medio de poner en contacto el modificador con la membrana de poliamida. De forma similar, el término "aplicar" se pretende que describa ampliamente una amplia variedad de medios de poner en contacto el modificador con al menos una porción de la superficie de la membrana de poliamida tal como mediante pulverización, por chorro de aire, rodillos, esponja, recubrimiento, inmersión, cepillado o cualquier otro medio conocido. Es una técnica preferida aplicar un recubrimiento fino del modificador sobre al menos una porción de la superficie externa de la membrana de poliamida mediante un recubridor de contacto por rodillos, a veces designado en la técnica como un recubridor "de contacto". El modificador se suministra preferiblemente en una disolución de base acuosa. La disolución puede comprender al menos un 0,001, preferiblemente al menos un 0,01 y más preferiblemente al menos un 0,1% en peso del modificador, y menos de un 10 y más preferiblemente menos de un 1% en peso del modificador. La disolución de recubrimiento puede incluir también otros constituyentes incluyendo, pero sin limitación, codisolventes, modificadores adicionales (p. ej., polietilenglicol, poli(alcohol vinílico), materiales epoxídicos polifuncionales), junto con el "arrastre" residual de las etapas de fabricación previas. El recubrimiento modificador cubre preferiblemente una mayoría sustancial de la superficie de poliamida.

En una realización alternativa, el modificador puede aplicarse a la membrana de poliamida añadiendo el modificador a un líquido de alimentación que se pasa por (en contacto con) la membrana, p. ej. después de ensamblar la membrana en un módulo. Esta técnica de aplicación alternativa es más adecuada para realizaciones en las que el modificador es un polímero.

- 5 Una vez se pone en contacto el modificador con al menos una porción de la superficie de la membrana de poliamida, se calienta preferiblemente la membrana resultante, tal como mediante un secador de aire por convección o estufa; sin embargo, pueden usarse otros medios de calentamiento, p. ej., calentadores de IR o lámparas. Aunque no están particularmente limitadas, las temperaturas de dichos secadores o estufas se diseñan preferiblemente para optimizar las condiciones de fabricación, p. ej., velocidad lineal y química de membrana. En varias realizaciones preferidas, la
- 10 etapa de calentamiento implica pasar la membrana de poliamida por una estufa o secador de aire por convección a temperaturas del aire de 60 a 120°C, y más preferiblemente de 85 a 100°C, durante unos pocos segundos (preferiblemente 10-60 s) hasta varios minutos (y mucho más tiempo en algunas realizaciones). Como se describe a continuación, la etapa opcional pero preferida de calentamiento facilita la reacción del modificador con la membrana de poliamida y/u otros materiales presentes en algunas realizaciones.
- 15 Las etapas de "aplicar" el modificador y/o "calentar" pueden realizarse simultáneamente, pero preferiblemente se realizan secuencialmente. Además, la etapa de aplicación y/o calentamiento puede incluir ciclos múltiples, por ejemplo, recubrimiento seguido de calentamiento seguido de un recubrimiento y calentamiento posteriores. Además, la etapa de calentamiento puede utilizarse antes de la etapa de recubrimiento, particularmente para eliminar los fluidos residuales que permanecen después de la formación de la capa de poliamida.
- 20 El modificador se selecciona de compuestos de 2-oxazolina y/o 2-tiazolina representados por la fórmula (I):

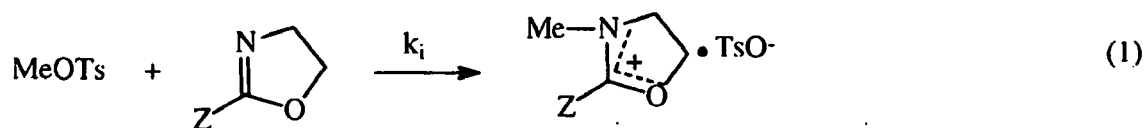
(I)



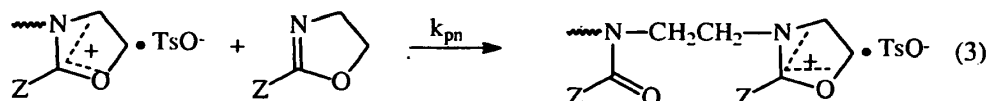
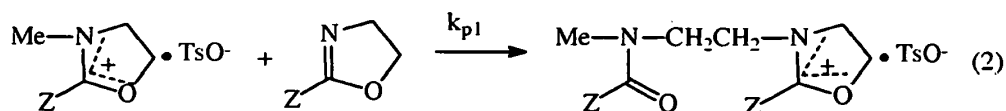
- Y se selecciona de oxígeno (oxazolina) y azufre (tiazolina), pero es preferiblemente oxígeno. R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, alquilo y arilo C₁-C₄ (incluyendo sustituyentes arilo sustituidos que incluyen sustituyentes tales como hidroxilo, alquilo, halógeno o hidroxilo). En otras realizaciones preferidas, R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan independientemente de hidrógeno, grupos arilo y grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono (y más preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono). En los casos en que se incluyen uno o más grupos alquilo y/o arilo, se prefiere que al menos dos de R₁, R₂, R₃ y R₄ sean hidrógeno.
- 25 Z es un grupo "activador de anillo" que permite abrir el anillo (de oxazol o tiazol) de fórmula I, y en realizaciones preferidas, polimerizar. Una polimerización preferida procede mediante apertura del anillo catiónico y propagación (polimerización) como se describe a continuación. El término grupo "activador de anillo" comprende aquellos sustituyentes que desestabilizan el anillo catiónico y potencian la reactividad de apertura de anillo y la posterior propagación. Aún sin desear limitarse a teoría alguna, se cree que la etapa de propagación es la más crítica en el control de la velocidad de polimerización. Por tanto, en realizaciones preferidas, Z se selecciona de "grupos propagantes", concretamente grupos que permiten y preferiblemente potencian la propagación. Se cree
- 30 adicionalmente que los grupos atractores de electrones desestabilizan el anillo catiónico y potencian 1) la reactividad de apertura de anillo y 2) la propagación; mientras que los grupos donantes de electrones tienden a estabilizar el anillo y/o a reducir la reactividad de apertura de anillo. Con respecto al oxazol, grupos tales como hidrógeno, fenilos, alquilos, p. ej. metilo y etilo, tienen suficiente efecto electrónico para permitir la apertura de anillo y la propagación.
- 35 Dichos modificadores pueden polimerizarse formando macromonómeros, copolímeros u homopolímeros, todos designados colectivamente en la presente memoria como "polímeros" a menos que se especifique otra cosa.
- 40 A modo de ejemplo, se ilustra a continuación un esquema de reacción de polimerización iniciada catiónicamente para la oxazolina, en el que "MeOT" es tosilato de metilo y "Me" es metilo. Para esta polimerización con apertura de anillo catiónico, la polimerización está regida por dos factores principales: la nucleofilicidad del monómero que es el resultado de la formación de sal o sales de 2-oxazolina en la ecuación 1; y la reactividad de apertura de anillo de la especie de oxazolinio propagante formada en las ecuaciones 2 y 3. En conjunto, la polimerizabilidad está regida por la reactividad de la especie propagante.
- 45

Esquema de reacción 1: Apertura de anillo catiónico y polimerización

Iniciación:



Propagación



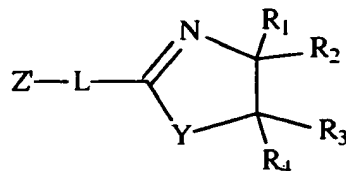
Dicha polimerización puede tener lugar después de la aplicación del modificador a la membrana de poliamida o antes, como se describirá a continuación con referencia al modificador de fórmula II.

Los grupos activadores de anillo aplicables (grupos Z) incluyen: hidrógeno; halógeno; grupos alifáticos tales como alquilo (p. ej. que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, pero preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono) o alqueno; grupos alifáticos sustituidos tales como hidroxialquilo o hidroxialqueno; arilo; grupos arilo sustituidos que incluyen sustituyentes tales como hidroxilo, alquilo, halógeno o hidroxilo; amino; hidroxilo y poli(óxido de alquilo) (p. ej. poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno)) que incluyen preferiblemente los grupos terminales alcohol, éter, epóxido o polialcohol tal como etilenglicol; y que tienen un peso molecular menor de 2.000 Da, preferiblemente menor de 1.000 Da y más preferiblemente menor de 600 Da. Cuando se usa, el grupo de poli(óxido de alquilo) puede ser lineal, ramificado, de tipo peine, cepillo, estrellado o dendrítico. En algunas realizaciones en las que Z es un grupo poli(óxido de alquilo), puede usarse un proceso de PEGilación (descrito a continuación) para ligar el poli(óxido de alquilo) con el modificador (p. ej. mediante el carbono nº 2 del anillo original).

Otros grupos Z aplicables incluyen aquellos que proporcionan un efecto antimicrobiano potenciado (concretamente, dan como resultado que la membrana modificada tenga propiedades antimicrobianas aumentadas) tales como: anilina, benceno-1,3-diamina, hidroxilo, amonio cuaternario y polibiocidas.

Z puede incluir también un grupo de ligamiento interno ("L") entre los grupos anteriormente mencionados y el carbono nº 2 del anillo original. El grupo de ligamiento no está particularmente limitado y sirve como ligamiento covalente entre los grupos Z anteriormente mencionados y el carbono nº 2 del anillo original, como se ilustra en la fórmula (I-A), en la que Z' es igual que los grupos Z anteriormente mencionados.

(I-A):



Los ejemplos de grupos de ligamiento aplicables incluyen: alquilo, fenilo, éster, cetona, éter, oxígeno, sulfuro, uretano, betahidroxiamina, amida, amina, fosfato, sulfona y tiol, y metales que incluyen hierro y plomo, antimonio y fósforo.

Para mejorar la capacidad de recubrimiento, Z se selecciona preferiblemente de grupos que proporcionan o dan como resultado de otro modo que el modificador tenga un parámetro de solubilidad mayor de aproximadamente $18 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/4}$, preferiblemente mayor o igual a $20 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, más preferiblemente mayor o igual a $22 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ y, en algunas realizaciones, mayor o igual a $24 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$; y menor o igual a aproximadamente $49 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. Si Z se selecciona de sustituyentes que dan como resultado un modificador que tiene un parámetro de solubilidad menor de

18, el modificador se vuelve cada vez más difícil de recubrir sobre la membrana de poliamida, particularmente en disoluciones de recubrimiento de base acuosa. Los parámetros de solubilidad se usan ampliamente y se notifican en la bibliografía. Los parámetros de solubilidad pueden determinarse experimentalmente, pero a menudo están basados en valores calculados o estimados basados en valores determinados experimentalmente de materiales similares. El uso de parámetros de solubilidad data del trabajo inicial de Hildebrand que usaba densidades de energía cohesiva, concretamente, la raíz cuadrada de la energía cohesiva de un material dividida entre su volumen molar. Los parámetros de solubilidad se calculan comúnmente usando una serie de aproximaciones de los parámetros físicos básicos. Se describe un enfoque actualizado en D.W. Van Krevelen, "Properties of polymers, their correlation with chemical structure: their numerical estimation and predictions from additive group contributions", 3ª Ed., Elsevier, Nueva York, (1990).

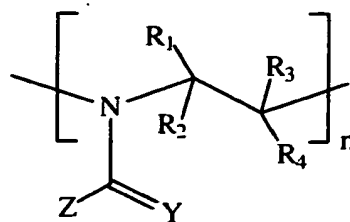
En realizaciones preferidas, Z se selecciona de grupos que dan como resultado que el modificador sea soluble (concretamente, "grupo solubilizante") en disoluciones de base acuosa que comprenden al menos un 50% en peso de agua, preferiblemente al menos un 75% en peso de agua, más preferiblemente al menos un 90% en peso de agua, y aún más preferiblemente al menos un 98% en peso de agua. Dichas disoluciones de base acuosa pueden incluir otros componentes incluyendo alcoholes tales como: metanol, etanol, propanol, isopropanol, hexanol, tensioactivos y/u otros aditivos. En la mayoría de realizaciones, los grupos solubilizantes preferidos incluyen: hidrógeno, un grupo arilo o grupo alquilo que tiene de 1 a 20, pero preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono, y grupos poli(óxido de alquileo). Los especialistas en la materia apreciarán que el peso molecular total del modificador, la naturaleza química de los grupos protectores terminales del extremo del modificador y la presencia de cualquier unidad comonomérica afectarán a la solubilidad del modificador, y que la solubilidad de cualquier modificador dado en disoluciones de base acuosa puede determinarse mediante experimentación rutinaria.

La selección de Y, Z, R₁, R₂, R₃ y R₄ es independiente entre sí. En algunas realizaciones preferidas, R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno hidrógeno, Y es oxígeno y Z es hidrógeno, un grupo arilo o grupo alquilo que tiene de 1 a 20, pero preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono, tal como 2-etiloxazolina. En aún otro conjunto preferido de realizaciones, R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno hidrógeno, Y es oxígeno y Z es un grupo poli(óxido de alquileo) (por ejemplo, poli(óxido de etileno) o poli(óxido de propileno)). El grupo poli(óxido de alquileo) tiene preferiblemente menos de 60, más preferiblemente menos de 30 y aún más preferiblemente menos de 20 unidades repetidas de óxido de alquileo y comprende preferiblemente un grupo terminal hidroxilo, epóxido o etilenglicol.

La frase "igual o diferente" como se usa en la presente memoria se pretende que indique que los grupos individuales, p. ej. Z, R₁, R₂, etc. se seleccionan independientemente entre sí, concretamente en un compuesto individual, en una unidad repetida y/o entre compuestos o polímeros separados.

En otra realización de la invención, el modificador es un polímero que comprende una unidad repetida representada por la fórmula (II).

(II):

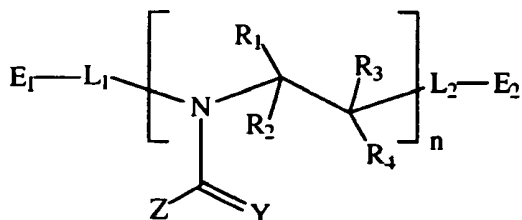


en la que R₁, R₂, R₃, R₄, Y y Z son como se definen con referencia a la fórmula I y n es un número entero entre 2 y 50.000, preferiblemente de 50 a 10.000. Z se selecciona preferiblemente de grupos que proporcionan o dan como resultado de otro modo que el modificador tenga un parámetro de solubilidad mayor o igual a $18 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, preferiblemente mayor o igual a $20 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, más preferiblemente mayor o igual a $22 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, y en algunas realizaciones, mayor o igual a $24 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$; y menor o igual a $49 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$. En algunas realizaciones, Z es un grupo solubilizante como se describe anteriormente. En algunas realizaciones preferidas, R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno hidrógeno, Y es oxígeno y Z es hidrógeno, un grupo arilo, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20, pero preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono o un grupo poli(óxido de alquileo) (p. ej. poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno)) que incluye preferiblemente un grupo protector terminal seleccionado de: grupos terminales alcohol, éter, epóxido o polialcohol tal como etilenglicol.

Las porciones terminales del polímero (concretamente, que caen fuera de la porción entre paréntesis de la fórmula II) no están particularmente limitadas y comprenden preferiblemente menos de un 50% en peso del polímero, preferiblemente menos de un 10% en peso, aún más preferiblemente menos de un 5% en peso, aún más preferiblemente menos de un 2% en peso y, en algunas realizaciones, menos de un 1% en peso del peso total del polímero. En algunas realizaciones, la porción terminal del polímero puede ser no reactiva, o simplemente la porción residual de la polimerización (p. ej., alquilo y/o hidroxilo). Sin embargo, en muchas realizaciones las porciones

terminales incluyen grupos que son químicamente reactivos con restos químicos de la membrana de poliamida, p. ej., formando enlaces covalentes o de hidrógeno con los mismos. Los ejemplos de dichos grupos incluyen: grupos alcohol, oxazolona, tiol, toliol, amina, azida, carboxilo, estirilo, (met)acrilato, alqueno y grupos que incluyen grupos vinilo, y particularmente epóxido, etilenglicol e hidroxilo. A modo de ejemplo, se hace referencia a la fórmula (II-A):

(II-A)



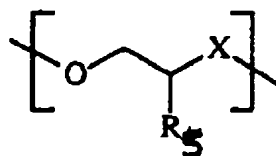
en la que E_1 y E_2 son grupos protectores del extremo terminal y L_1 y L_2 son grupos de ligamiento. E_1 y E_2 pueden ser iguales o diferentes, pero E_1 se selecciona comúnmente de: grupos hidrógeno, alquilo, *p*-estirilalquilo, *m*-estirilalquilo, *p*-aminobencilo, *m*-aminobencilo, 1,3-diaminobencilo, acrilalquilo y metacrilalquilo, viniléster, viniléter y polialquilenglicol. E_2 se selecciona comúnmente de grupos hidroxilo, halógeno, amino, alquilamino, dialquilamino, trialquilamino, dietanolamino, *p*-estirilalquilamino, *m*-estirilalquilamino, metacrilato, acrilato, acrilalquilamino, metacrilalquilamino, vinilalquilamino, vinilesteramino, vinileteramino y poli(óxido de alquileno)amino. En realizaciones preferidas, al menos una de las protecciones terminales se selecciona de un grupo reactivo tal como epóxido, etilenglicol e hidroxilo, pero preferiblemente epóxido. E_1 puede elegirse basándose en la selección de los iniciadores de apertura de anillo. Además, la funcionalidad de E_2 puede introducirse por la naturaleza viva de una polimerización con 2-oxazolona en que la especie propagante catiónica viva de 2-oxazolona se termina (extremo protegido) con un agente nucleofílico tal como un grupo que contiene amina. También E_1 y E_2 pueden contener diversos grupos vinilo polimerizables.

Los grupos de ligamiento L_1 y L_2 no están particularmente limitados y sirven para proporcionar un nexo covalente a los grupos protectores terminales. Además de servir para esta función, pueden seleccionarse también para modificar la solubilidad, hidrofiliidad y/o capacidad de formación de puentes de hidrógeno del polímero. Por ejemplo, uno o ambos de L_1 y L_2 puede ser un enlace covalente sencillo con el grupo protector del extremo terminal, o un grupo alifático, grupo éster alquilfenílico, éter, sulfuro, uretano, amida, amina, metal, fosfato, poli(óxido de alquileno) o un grupo poli(alcohol vinílico) ligado al grupo protector del extremo terminal. Los grupos de enlace preferidos incluyen un grupo éter y grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono.

Como el peso molecular combinado de los grupos de ligamiento y protectores terminales se aproxima a un 10% en peso del polímero total, el polímero resultante puede describirse mejor como un copolímero en bloques en el que el término "bloque" designa un segmento de unidades repetidas recurrentes. En realizaciones preferidas, un grupo o bloque de ligamiento comprende preferiblemente un 10% en peso o menos del polímero, más preferiblemente un 5% en peso o menos, aún más preferiblemente un 2% en peso o menos y, en algunas realizaciones, un 1% en peso o menos del polímero. Por ejemplo, en realizaciones en que al menos uno de los grupos de ligamiento comprende poli(óxido de alquileno), el número de unidades de óxido de alquileno repetidas es preferiblemente menor de aproximadamente 60, más preferiblemente menor de 30, y aún más preferiblemente menor de 20.

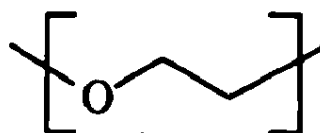
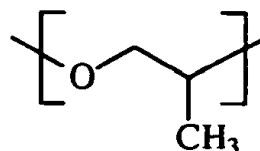
Los términos "grupo poli(óxido de alquileno)" o "material de poli(óxido de alquileno)" se pretende que describan polímeros o grupos que tienen al menos dos unidades repetidas que comprenden un grupo eteralquilo en el que el grupo alquilo que forma la cadena principal de la unidad repetida comprende de 2 a 3 átomos de carbono que pueden estar sustituidos. Los grupos sustituyentes comunes incluyen grupos alquilo, hidroxilo, hidroxialquilo y alquilo ligados por un grupo de ligamiento epoxídico. Los ejemplos específicos incluyen unidades repetidas de óxido de etileno y óxido de propileno. A modo de ilustración, las realizaciones preferidas de grupos y materiales de poli(óxido de alquileno) pueden representarse por la unidad repetida mostrada en la fórmula (III):

(III)

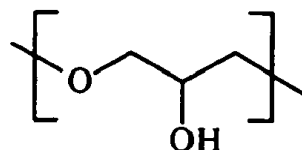
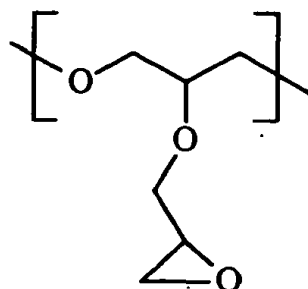


en la que X es un átomo de carbono o un enlace químico (por ejemplo, la unidad repetida comprende solo dos átomos de carbono); y R_5 no está particularmente limitado, pero se selecciona preferiblemente de hidrógeno, un

grupo alquilo (preferiblemente que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, pero más preferiblemente 1 átomo de carbono), un grupo hidroxilo y un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Se ilustran ejemplos preferidos en las fórmulas III-A a III-D.

(III-A):**(III-B):**

5

(III-C):**(III-D):**

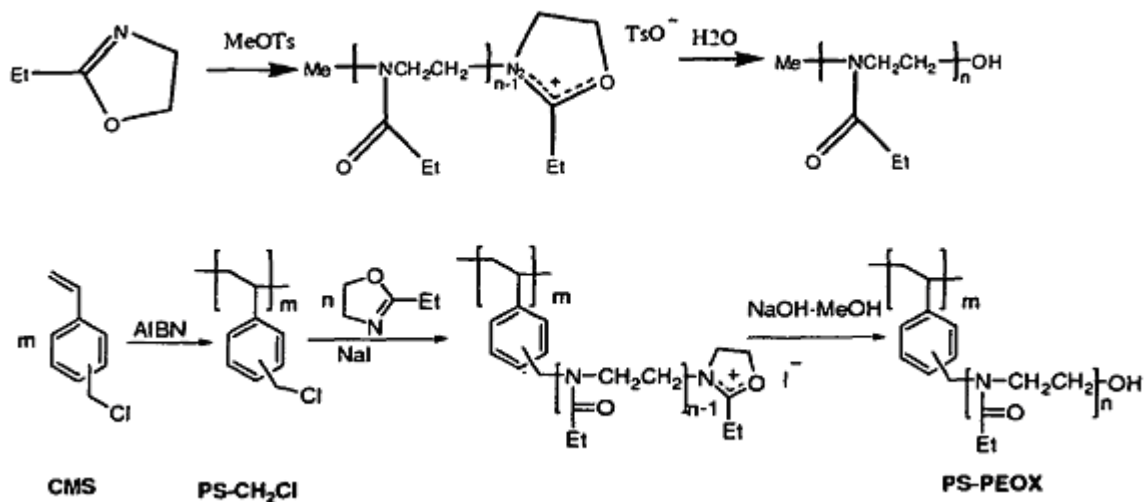
10 Son ejemplos adicionales de grupos y materiales de poli(óxido de alquileo) preferidos los descritos en el documento US 6.280.853. Estos materiales incluyen la unidad repetida de fórmula III con una porción terminal seleccionada de grupos electrofílicos no acrilato reactivos con los grupos funcionales presentes en la superficie de la membrana de poliamida. Los ejemplos específicos incluyen grupos que comprenden: ésteres de succinimidilo, succinimidilamidas, succinimidilimidas, oxicarbonildiimidazoles, azidas, epóxidos, aldehídos, tresilatos, isocianatos, sulfonas (p. ej. vinilsulfona), carbonatos de nitrofenilo, carbonatos de triclorofenilo, carbonatos de benzotriazol, glicidiléteres, silanos, anhídridos, aminas, hidroxilos y tioles.

15 La protección o bloque terminal de poli(óxido de alquileo) incluye preferiblemente un grupo de extremo terminal seleccionado de alcohol, éter, epóxido o polialcohol tal como etilenglicol. La protección o bloque terminal de poli(óxido de alquileo) puede ser lineal, ramificado, de tipo peine, cepillo, estrellado o dendrítico.

20 En aún otras realizaciones, las porciones terminales del polímero pueden seleccionarse de grupos que proporcionan un efecto antimicrobiano potenciado (concretamente, que dan como resultado que la membrana modificada tenga propiedades antimicrobianas aumentadas) tales como: anilina, benceno-1,3-diamina, hidroxilo, amonio cuaternario y polibiocidas.

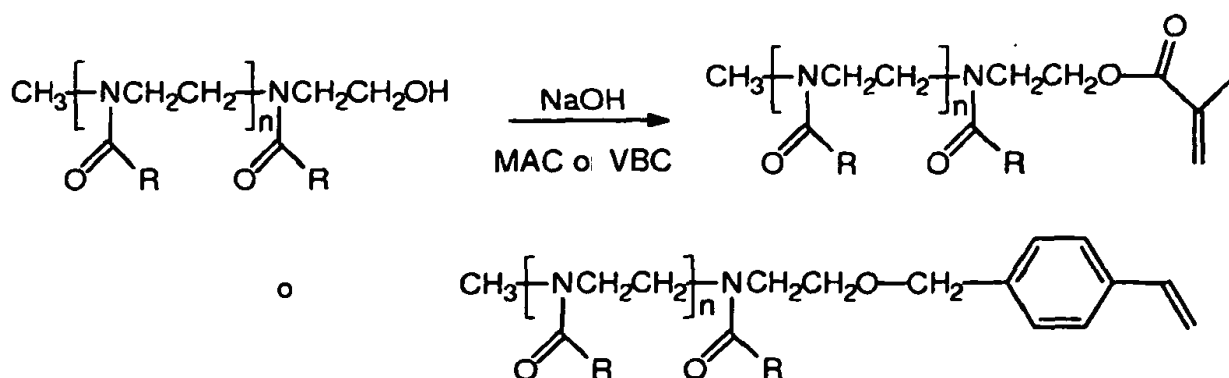
- Además de las unidades repetidas de fórmula II (y en algunas realizaciones las unidades repetidas de fórmula III), el polímero en cuestión puede incluir unidades repetidas adicionales (de tipo diferente) (concretamente, copolimerizadas con monómeros de otro tipo). Sin embargo, cuando se incluyen, dichos comonómeros contribuyen con menos de un 10% en peso, más preferiblemente menos de un 5% en peso, aún más preferiblemente menos de un 2% en peso y, en algunas realizaciones, menos de un 1% en peso al polímero modificador en cuestión. El polímero en cuestión comprende un 50% en peso o más, más preferiblemente un 90% en peso o más, aún más preferiblemente un 95% en peso o más, aún más preferiblemente un 98% en peso o más y, en algunas realizaciones un 99% en peso o más de las unidades repetidas representadas por la fórmula (II).
- El polímero en cuestión puede incluir también el o los productos de reacción de los polímeros descritos con referencia a la fórmula II con otros materiales tales como los materiales de poli(óxido de alquileo) descritos con referencia a la fórmula III o como se describe en el documento US 6.280.853, y/o materiales epoxídicos polifuncionales como se describen en el documento US 6.913.694. Dichos materiales epoxídicos polifuncionales incluyen los productos de reacción de epiclorhidrina y un compuesto hidroxilo, amino y/o amida polifuncional tal como: etilenglicol, 1,3-propanodiol, glicerol, tris(hidroximetil)aminometano, sorbitol, hidroquinona, bisfenol, poli(alcohol vinílico), polivinilfenol, poli(acrilamida), celulosa y sus derivados y quitosano.
- Los productos de reacción de los polímeros descritos con referencia a la fórmula II con otros materiales descritos anteriormente pueden incluir la modificación química de la porción terminal de un polímero representado por la fórmula II con un grupo de ligamiento y un grupo protector terminal como se describe anteriormente (con respecto a las unidades repetidas de fórmula III). Como alternativa, o adicionalmente, los productos de reacción pueden incluir puentes de hidrógeno y/o entrelazamiento entre polímeros que tienen unidades repetidas de fórmula II y otros polímeros tales como los materiales epoxídicos polifuncionales anteriormente mencionados y los materiales de poli(óxido de alquileo) descritos con referencia a la fórmula III. Dichos productos de reacción pueden incluir combinaciones de polímeros. Por ejemplo, la invención en cuestión incluye el uso de combinaciones de polioxazolininas con poli(óxidos de alquileo) tales como poli(óxido de etileno)diglicidiléter (PEGDE) y/o materiales de poliglicerina-poliglicidiléter tales como DENACOL 512, disponible en Nagase Chemtex Corp. Dichas combinaciones pueden incluir polímeros adicionales tales como poli(alcohol vinílico). Dichas combinaciones pueden formarse antes del recubrimiento o pueden formarse como resultado de un recubrimiento secuencial sobre la membrana de poliamida.
- Además, en algunas realizaciones, la invención incluye poner en contacto la membrana de poliamida con una emulsión o microemulsión que incluye una fase interna de un producto de reacción de un macromonomero de poli-(2-oxazolina) en bloques con uno o más de estireno, divinilbenceno, 1,3-diisopropenilbenceno, acrilato de polietilenglicolmetiléter, metacrilato de polietilenglicolmetiléter, metacrilato, acrilato, acetato de vinilo, N-vinilformamida y N-vinilpirrolidona. Dichas realizaciones pueden incluir un tensioactivo.
- Los polímeros modificadores en cuestión pueden prepararse mediante una variedad de métodos conocidos. La preparación, reacción y aplicaciones de oxazolininas y polioxazolininas son bien conocidas, como se describe en "Oxazolines: Their Preparation, Reactions, and Applications" de John A. Frump, Chemical Reviews, Vol. 71, nº 5, 483-505 (1971). Véase también Huber *et al.* "New hyperbranched poly(ether amide)s via nucleophilic ring opening of 2-oxazoline-containing monomers" Macromolecular Chemical Physics, Vol. 200, 126-133 (1999).
- Un método preferido incluye una polimerización de anillo catiónico de 2-oxazolininas. A modo de ejemplo, pueden prepararse poli-(2-etil-2-oxazolina) lineal y poli-(2-etil-2-oxazolina) ramificada mediante la polimerización con apertura de anillo catiónico de 2-etil-2-oxazolina, mostrada en el esquema de reacción 2.

Esquema de reacción 2



En otra realización, puede prepararse un macromonómero de poli-(2-oxazolina) mediante la polimerización con apertura de anillo catiónico de una 2-oxazolina seguido de protección del extremo con cloruro de p-vinilbencilo (VBC) o cloruro de metacrililo (MAC) como se muestra en el esquema de reacción 3.

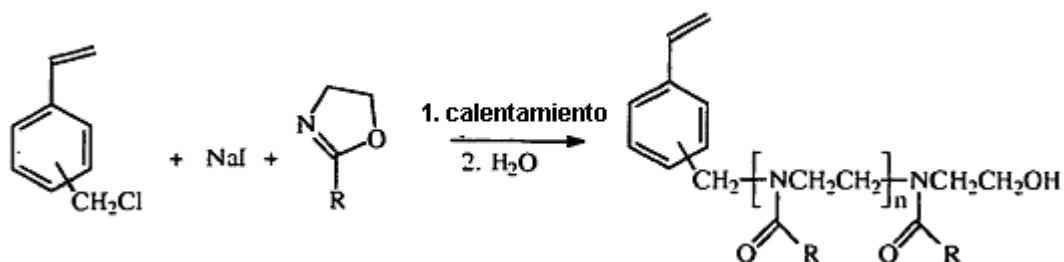
Esquema de reacción 3



en el que "R" es igual que "Z" definido anteriormente.

10 Puede prepararse aún otro macromonómero de poli-(2-oxazolina) mediante una polimerización con apertura de anillo de 2-alkil-2-oxazolina en atmósfera de argón o nitrógeno usando una mezcla de clorometilbenceno y yoduro de sodio como iniciador, como se muestra en el esquema de reacción 4.

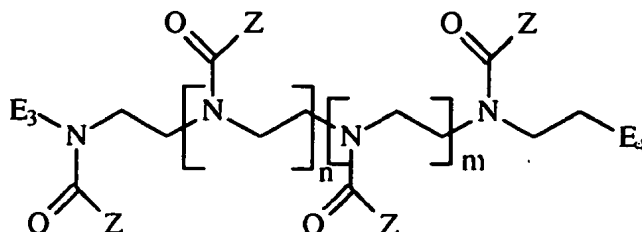
Esquema de reacción 4



en el que "R" es igual que "Z" descrito anteriormente.

Adicionalmente, puede usarse también una polimerización con apertura de anillo catiónico de dos etapas con diferentes grupos Z para preparar poli-(2-oxazolina) en bloques y macromonómeros de poli-(2-oxazolina). La poli-(2-oxazolina) en bloques y los macromonómeros de poli-(2-oxazolina) pueden tener una estructura representada por la fórmula (IV):

(IV)



Z es igual o diferente y es como se define anteriormente con respecto a la fórmula I. En una realización preferida, Z puede seleccionarse independientemente de: H, un alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono), fenilo y grupos fenilo sustituidos. E₃ se selecciona de grupos H, alquilo, *p*-estirilalquilo, *m*-estirilalquilo, *p*-aminobencilo, *m*-aminobencilo, 1-3-diaminobencilo, acrilalquilo y metacrilalquilo, vinilalquilo, viniléster, viniléter y polialquilenglicol. E₄ se selecciona de grupos hidroxilo, halógeno, amino, alquilamino, dialquilamino, trialquilamino, dietanolamino, *p*-estirilalquilamino, *m*-estirilalquilamino, metacrilato, acrilato, acrilalquilamino, metacrilalquilamino, vinilalquilamino, vinilesteramino, vinileteramino y poli(óxido de alquilen)amino.

En algunas realizaciones, E₃ puede elegirse basándose en la selección de los iniciadores de apertura de anillo. Además, la funcionalidad de E₄ puede introducirse por la naturaleza viva de una polimerización con 2-oxazolina en que la especie propagante catiónica viva de 2-oxazolina se termina (extremo protegido) con un agente nucleofílico tal como un grupo que contiene amina. También E₃ y E₄ pueden contener diversos grupos vinilo polimerizables. En algunas realizaciones, Z puede denotar un bloque polimérico hidrofílico, un bloque polimérico hidrofóbico o combinaciones en los materiales de fórmula (IV). Z puede representar también parte de un monómero de oxazolina, que puede proporcionar propiedades tensioactivas deseadas para la polimerización en emulsión con otros comonómeros.

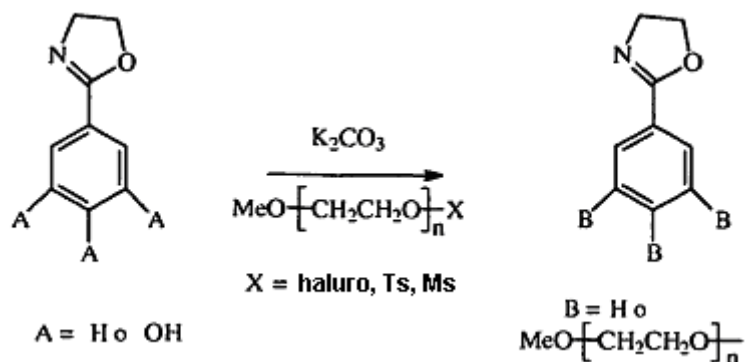
En algunas realizaciones, el método de modificación de la membrana de poliamida puede incluir hacer reaccionar un macromonómero de poli-(2-oxazolina) o macromonómero en bloques, como se muestra y debate en la presente memoria, consigo mismo o con uno o más de estireno, metacrilato, acrilato, acrilato de polietilenglicolmetiléter, metacrilato de polietilenglicolmetiléter, acetato de vinilo, *N*-vinilformamida y *N*-vinilpirrolidona, formando polímeros ramificados, en bloques, de injerto, de cepillo y de peine. El método puede incluir también poner en contacto la membrana de poliamida con los polímeros ramificados, en bloque, de injerto, de cepillo y de peine.

Además, en algunas realizaciones, el método puede incluir poner en contacto la membrana de poliamida con una emulsión o microemulsión que incluye una fase interna de un producto de reacción de un macromonómero de poli-(2-oxazolina) o macromonómero en bloques con uno o más de estireno, divinilbenceno, 1,3-diisopropenilbenceno, acrilato de polietilenglicolmetiléter, metacrilato de polietilenglicolmetiléter, metacrilato, acrilato, acetato de vinilo, *N*-vinilformamida y *N*-vinilpirrolidona. Dichas realizaciones pueden incluir un tensioactivo. El polímero en cuestión comprende preferiblemente un 50% en peso o más, más preferiblemente un 90% en peso o más, aún más preferiblemente un 95% en peso o más, aún más preferiblemente un 98% en peso o más y, en algunas realizaciones, un 99% en peso o más de las unidades repetidas representadas por la fórmula (II).

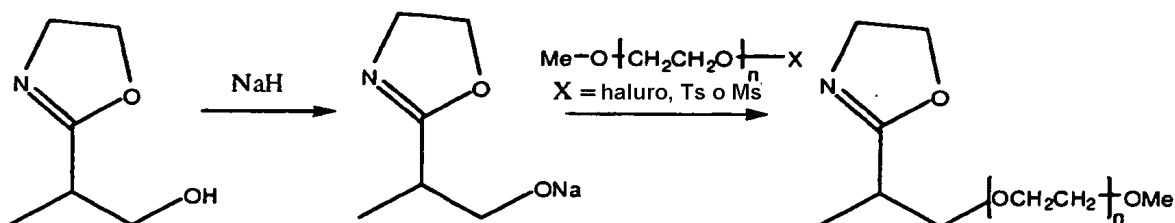
En algunas realizaciones, el compuesto representado por las fórmulas (I) y/o (II) puede modificarse mediante un proceso de PEGilación. Como se usa en la presente memoria, "PEGilado" o "PEGilación" designa el proceso de acoplamiento covalente de una estructura de poli(óxido de alquilen), p. ej. poli(óxido de etileno), con otra molécula mayor. El término "PEGilación" está basado parcialmente en una clase de polímeros de poli(óxido de etileno) que tienen protecciones terminales de glicol, concretamente, polietilenglicol o "PEG". Sin embargo, con los fines de la invención en cuestión, el término "PEGilación" designa más ampliamente el uso de poli(óxidos de alquilen), independientemente de si dichos polímeros incluyen protecciones terminales de glicol.

En diversas realizaciones, cuando se modifica la membrana de poliamida por un material modificador basado en oxazolina seleccionado de 2-oxazolinas y derivados de 2-oxazolina, dicho material modificador basado en oxazolina puede PEGilarse haciéndolo reaccionar con un compuesto que contiene poli(óxido de alquilen), creando un macromonómero de poli(óxido de alquilen) terminado en oxazolina como se muestra en los esquemas de reacción 5, 6 y 7.

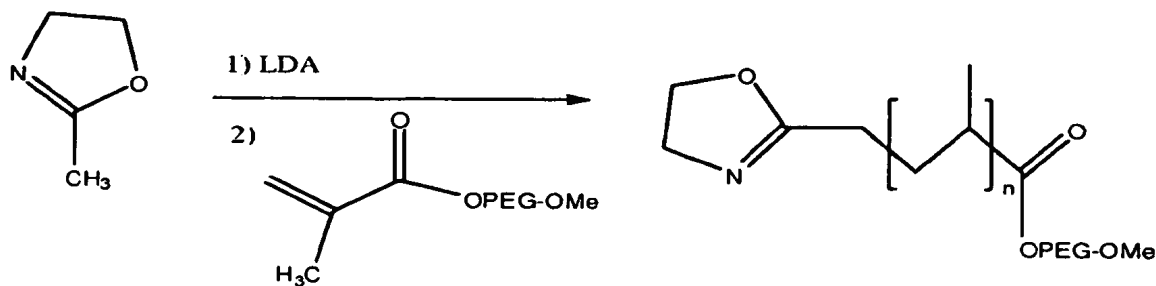
Esquema de reacción 5



Esquema de reacción 6



5 Esquema de reacción 7



en los que "R" es igual que "Z" como se describe anteriormente, y "PEG" designa una unidad repetida de óxido de etileno.

10 Como se ilustra en los esquemas de reacción 5, 6 y 7, las 2-oxazolinas y derivados de 2-oxazolinas pueden ser, por ejemplo, un derivado de 2-fenil-2-oxazolina, 2-(4,5-dihidrooxazol-2-il)propan-1-ol y/o una 2-metil-2-oxazolina, y el compuesto que contiene poli(óxido de etileno) puede ser $\text{MeO}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{X}$, en que Z es un haluro, tosilato (Ts) o metanosulfonilo (Ms).

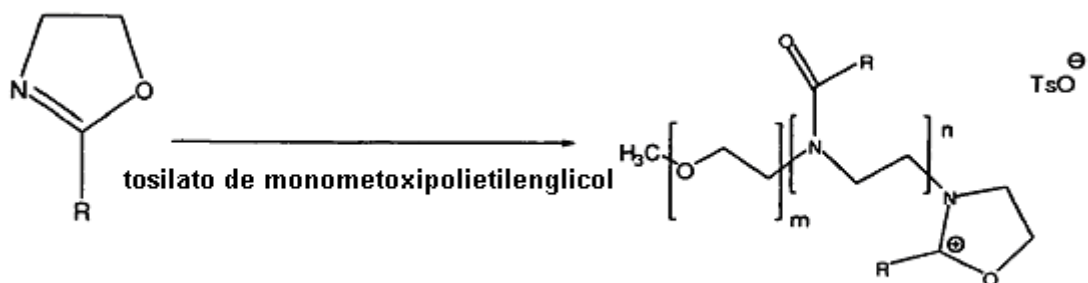
15 Además, los macromonómeros tales como los mostrados en los esquemas de reacción 5, 6 y 7 pueden polimerizarse con apertura de anillo catiónico como se muestra en el esquema de reacción 1 para preparar poli-(2-oxazolina) con cadenas laterales de poli(óxido de etileno) pendientes.

En algunas realizaciones, puede PEGilarse una mezcla de dos o más 2-oxazolinas usando tosilato de monometoxi-PEG como macroiniciador para formar copolímeros de las dos o más 2-oxazolinas.

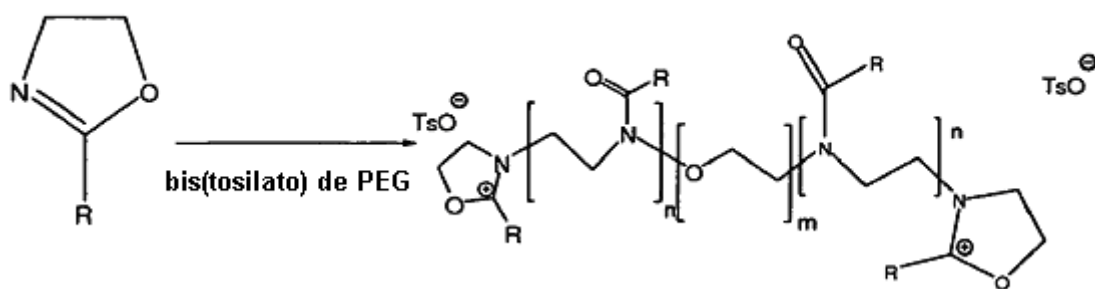
20 El proceso de PEGilación puede incluir hacer reaccionar las 2-oxazolinas y derivados de 2-oxazolinas con un poli(óxido de etileno) que contiene un compuesto seleccionado del grupo que incluye: tosilato de monometoxipoli(óxido de etileno) y bis(tosilato) de PEG con un material modificador basado en oxazolina seleccionado de: un copolímero dibloque de poli-(2-oxazolina)-polietilenglicol y/o un copolímero tribloque de poli-(2-

oxazolina)-polietilenglicol. Los copolímeros dibloque y tribloque pueden formarse, por ejemplo, como se ilustra en los esquemas de reacción 8 y 9.

Esquema de reacción 8



5 Esquema de reacción 9



en los que "R" es igual que "Z" como se describe anteriormente.

Un género preferido de polímeros de la invención en cuestión comprende "polioxazolinás", incluyendo el término "polioxazolinás" polímeros derivados de compuestos de oxazolina (incluyendo oxazolinás sustituidas), concretamente polímeros que tienen unidades repetidas basadas en oxazolina. Los polímeros preferidos tienen un peso molecular mayor o igual a 1.000 Da, preferiblemente mayor o igual a 5.000 Da y más preferiblemente mayor o igual a 50.000 Da; y menor de 2.000.000 Da, preferiblemente menor de 1.000.000 Da y más preferiblemente menor de 600.000 Da. Una clase preferida de modificadores comprende poli-(2-oxazolinás), incluyendo poli-(2-alkiloxazolinás) en las que el grupo alquilo comprende de 1 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. Una clase preferida adicional de polímeros incluye el producto o productos de reacción de las polioxazolinás anteriormente mencionadas, (preferiblemente poli-(2-oxazolinás)); y los materiales epoxídicos polifuncionales y/o materiales de poli(óxido de alquileo) anteriormente mencionados que tienen preferiblemente pesos moleculares menores de 2.000 Da, y más preferiblemente menores de 1.000 Da. Un material de poli(óxido de alquileo) preferido comprende poli(óxido de etileno)diglicidiléter (PEGDE) y/o materiales de poliglicerina-poliglicidiléter tales como DENACOL 512, disponible en Nagase Chemtex Corp. Las polioxazolinás y otros polímeros o materiales opcionales pueden hacerse reaccionar y recubrirse posteriormente, combinarse y recubrirse sobre la membrana de poliamida en una disolución acuosa común, o recubrirse secuencialmente. Pueden incluirse también en la disolución o disoluciones de recubrimiento disolventes, reactantes y/u otros polímeros adicionales (p. ej. aprox. 1% en peso de poli(alcohol vinílico)). La disolución de recubrimiento comprende preferiblemente al menos un 0,001, preferiblemente al menos un 0,01 y más preferiblemente al menos un 0,1% en peso del modificador en cuestión, y menos de un 10 y más preferiblemente menos de un 1% en peso del modificador. Una vez recubiertas, las membranas de poliamida se calientan preferiblemente a una temperatura de 60 a 120°C durante más de 1 s, más preferiblemente más de 10 s. La etapa de calentamiento puede efectuarse pasando la membrana recubierta por un secador de aire calentado como parte de una operación continua.

Las membranas de poliamida de la invención en cuestión pueden incluir también polímeros higroscópicos sobre al menos una porción de su superficie. Dichos polímeros incluyen tensioactivos poliméricos, poli(alcohol vinílico) y poli(ácido acrílico). En algunas realizaciones, dichos polímeros pueden combinarse y/o hacerse reaccionar con los modificadores en cuestión, y pueden recubrirse o aplicarse de otro modo a la membrana de poliamida en una disolución común, o aplicarse secuencialmente.

Aún sin desear ligarse a teoría alguna, se cree que los modificadores en cuestión se unen a la membrana de poliamida mediante el método en cuestión. Por ejemplo, en realizaciones en que el modificador incluye grupos terminales reactivos (incluyendo un grupo Z reactivo) tales como hidroxilo, epóxido, isocianatos, azidas o tresolatos, se cree que dichos grupos forman enlaces covalentes con los grupos aminos y/o ácido carboxílico no reaccionados de la membrana de poliamida. La etapa opcional de calentar la membrana después de recubrir con los modificadores en cuestión se cree que facilita la reacción con la membrana de poliamida. Dicho calentamiento se cree también que elimina el agua residual y conduce a puentes de hidrógeno entre el modificador y la membrana de poliamida. En otras realizaciones, la etapa de calentamiento de la membrana recubierta puede conducir a una reacción química entre la especie modificadora de fórmula (I) y/o fórmula (II) con polímeros representados por la fórmula (III) o materiales epoxídicos polifuncionales, formando así copolímeros en bloques que pueden unirse con la membrana de poliamida como se describe anteriormente. Como mecanismo de unión adicional o alternativo, se cree que las realizaciones preferidas de los modificadores se entrelaza y/o se interpenetran físicamente con el material de poliamida de las membranas, p. ej. mediante cadenas largas de poli(óxido de alquileño) y/o poli-(2-oxazolina) que se entrelazan físicamente entre sí y con el material de poliamida de la membrana.

Ejemplos:

Se prepararon varias membranas ejemplares y se recubrieron entonces con los modificadores en cuestión. Las membranas de poliamida compuestas "no recubiertas" usadas en los ejemplos estaban basadas en membranas compuestas de tipo FT-30 clásicas, concretamente, producidas recubriendo un soporte de polisulfona microporoso (incluyendo un respaldo de tela no tejida) con una disolución acuosa de meta-fenilendiamina (MPD) y cloruro de trimesoilo (TMC). La presente invención no está limitada a membranas compuestas de tipo FT-30, ni la invención está limitada a químicas de poliamida específicas. Por ejemplo, las químicas de poliamida se optimizan típicamente para aplicaciones específicas tales como desalinización por OI, OI de agua salobre y NF. Aunque todas dichas membranas pueden usarse basándose en las químicas de FT-30 (por ejemplo, polimerización interfásica de MPD y TMC), las cantidades y relaciones de constituyentes varían típicamente para optimizar el rendimiento para una aplicación particular. Además, se utilizan a menudo aditivos (como se describen en el documento US 6.878.278) para optimizar adicionalmente o personalizar el rendimiento de la membrana de poliamida subyacente para una aplicación específica. Aunque la química específica implicada en la formación de la membrana de poliamida influirá en el rendimiento de membrana final (p. ej., flujo, paso de NaCl), los siguientes ejemplos pretenden demostrar la mejora relativa resultante del recubrimiento en cuestión, que es independiente en gran medida de la formación de poliamida subyacente.

Se prepararon las membranas de poliamida compuestas ejemplares recubriendo un soporte de polisulfona microporoso con una disolución acuosa de MPD (concentración aproximada de MPD de 5,9% en peso). Se drenó entonces el soporte resultante para eliminar el exceso de disolución acuosa. Se recubrió posteriormente el soporte con una disolución de cloruro de trimesoilo (TMC) en ISOPAR™ L (Exxon Corp.) (concentración aproximada de TMC de 0,16% en peso), produciendo una capa de poliamida "de película fina" sobre el soporte microporoso. Después de la formación de la capa de poliamida, se pasaron las membranas compuestas por un baño de agua a temperatura ambiente, seguido de un baño de agua posterior que contenía un 3,5% en peso de glicerina aproximadamente a 100°C. Se pasaron entonces las membranas por un secador de aire por convección aproximadamente a 65°C durante aproximadamente 50 s, seguido de recubrimiento mediante recubridor de contacto con una disolución acuosa de poli-(2-etil-2-oxazolina) (PEOX) (PM 500.000) "AQUAZOL" obtenida en Polymer Chemistry Innovation, Inc. Phoenix, AZ., o PEOX con poli(óxido de etileno)diglicidiléter (PEGDE) (PM 526) obtenida en Sigma-Aldrich Company. Se efectuaron los recubrimientos a diversas concentraciones de modificador como se especifica en la Tabla 1. Se pasaron posteriormente las membranas recubiertas por un segundo secador de aire por convección aproximadamente a 65°C durante aproximadamente 50 s, dando como resultado un recubrimiento fino sobre la superficie de la capa de poliamida de la membrana compuesta. Se ensayaron las membranas usando una presión transmembrana de aprox. 5,52 MPa y una disolución de ensayo acuosa que comprendía aproximadamente 32.000 ppm de NaCl y aproximadamente 28,6 ppm de ácido bórico mantenida a un pH de aproximadamente 8. Se almacenaron entonces las membranas en estado seco durante aproximadamente 10 días y se volvieron a ensayar en las mismas condiciones. Los resultados del ensayo se proporcionan en la tabla 1,

TABLA 1

Disolución de recubrimiento (% en peso de modificador)	Flujo (gfd)	Paso de NaCl (%)	Paso de ácido bórico (%)		*Flujo (gfd)	*Paso de NaCl (%)	*Paso de boro (%)
0,05% de PEOX	27,0±0,8	0,31±0,05	5,55±0,16		29,9±0,4	0,28±0,04	6,13±0,16
0,10% de PEOX	25,9±0,1	0,25±0,01	5,30±0,09		28,1±0,5	0,24±0,01	5,76±0,19
0,15% de PEOX	25,6±0,4	0,26±0,08	3,20±0,13		28,2±0,1	0,22±0,01	5,5±0,32
0,20% de PEOX	25,6±0,5	0,22±0,02	5,21±0,14		29,2±1,2	0,24±0,02	5,78±0,25

Disolución de recubrimiento (% en peso de modificador)	Flujo (gfd)	Paso de NaCl (%)	Paso de ácido bórico (%)		*Flujo (gfd)	*Paso de NaCl (%)	*Paso de boro (%)
0,1% de PEOX/ 0,05% de PEGDE	20,3±0,5	0,20±0,10	3,97±0,10		22,7±0,4	0,16±0,01	4,37±0,22
0,1% de PEOX/ 0,1% de PEGDE	175±0,2	0,18±0,02	3,61±0,15		19,7±1,2	0,19±0,07	4,04±0,26
Control (sin recubrimiento)	32,8±1,5	0,61±0,07	Sin recogida de datos		33,9±1,2	0,82±0,09	Sin recogida de datos
*vuelto a ensayar después de almacenamiento en seco durante aproximadamente 10 días							

Además de reducir el paso de ciertas especies (p. ej., NaCl, boro), las realizaciones preferidas de la invención pueden exhibir también una estabilidad al almacenamiento mejorada. Las membranas de poliamida compuestas se ensamblan y almacenan comúnmente en estado seco. Tras la rehumectación, dichas membranas tienen a menudo cambios notables en el rendimiento de paso de flujo y soluto (p. ej. NaCl). Por ejemplo, el paso de NaCl de la membrana de control cambió de 0,61% a 0,82% después de aproximadamente 10 días en almacenamiento seco. En marcado contraste, el paso de NaCl de las membranas experimentales recubiertas con los recubrimientos en cuestión permaneció relativamente constante.

Se prepararon ejemplos adicionales, se recubrieron y se ensayaron de manera similar, pero con recubrimientos de PEOX que tenían diferentes pesos moleculares en el intervalo de aproximadamente 50.000 a 500.000 Da. El peso molecular de la PEOX tenía poca influencia sobre el paso de NaCl y el flujo de las membranas resultantes.

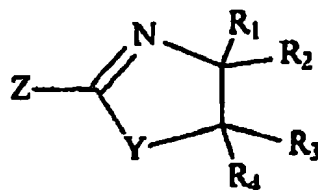
Aún sin limitarse a un tipo particular de membrana, la invención en cuestión es particularmente adecuada para aplicación a membranas de poliamida compuestas tales como las usadas comúnmente en aplicaciones de OI y NF. Dichas membranas incluyen un soporte microporoso y una capa de poliamida de película fina que puede recubrirse con el modificador o modificadores en cuestión.

Aunque los principios de la invención son susceptibles de diversas modificaciones y formas alternativas, se han descrito especies particulares a modo de ejemplos, dibujos y descripción detallada. Debe entenderse que la intención de esta descripción no es limitar la invención a las realizaciones particulares descritas.

REIVINDICACIONES

1. Un método de modificación de una membrana de poliamida que comprende la etapa de poner en contacto la membrana de poliamida con un material seleccionado de al menos uno de los compuestos representados por la fórmula (I), y polímeros derivados del mismo:

(I)



5

en la que:

R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de: hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo arilo.

Y se selecciona de oxígeno y azufre; y

10 Z es un grupo activador de anillo.

2. El método de la reivindicación 1, en el que R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno hidrógeno e Y es oxígeno.

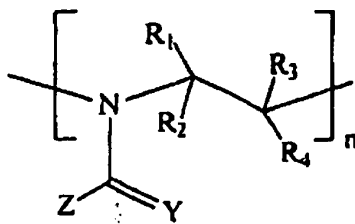
3. El método de la reivindicación 1, en el que Z se selecciona de: hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo y un grupo poli(óxido de alquileo).

4. El método de la reivindicación 1, en el que el material comprende una polioxazolina.

15 5. El método de la reivindicación 1, que comprende la etapa de poner en contacto la membrana de poliamida con un material de poli(óxido de alquileo).

6. El método de la reivindicación 1, en el que el material comprende un polímero que comprende una unidad repetida representada por la fórmula (II):

(II)



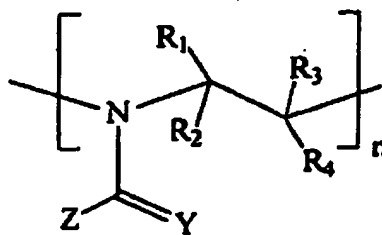
20 en la que n es un número entero de 2 a 20.000.

7. El método de la reivindicación 6, en el que R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno hidrógeno, Y es oxígeno y n es un número entero de 50 a 10.000.

8. El método de la reivindicación 6, en el que Z se selecciona de: hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo y un grupo poli(óxido de alquileo).

25 9. Una membrana de poliamida que incluye una superficie de poliamida, en la que al menos una porción de dicha superficie comprende un recubrimiento que comprende un polímero que comprende una unidad repetida representada por la fórmula (II):

(II)



en la que:

n es un número entero de 2 a 20.000;

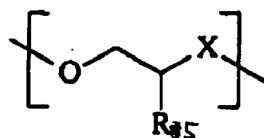
R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno iguales o diferentes y se seleccionan independientemente de: hidrógeno, halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un grupo arilo;

Y se selecciona de oxígeno y azufre; y

Z es un grupo solubilizante que da como resultado que el polímero sea soluble en disolución de base acuosa que comprende al menos un 50% en peso de agua.

10. La membrana de la reivindicación 9, en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno hidrógeno; Y es oxígeno y n es un número entero de 50 a 10.000.
11. La membrana de la reivindicación 9, en la que Z es un grupo antimicrobiano.
12. La membrana de la reivindicación 9, en el que Z se selecciona de: hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo y un grupo poli(óxido de alquilenos).
13. La membrana de la reivindicación 9, en la que dicho polímero comprende una polioxazolina.
15. 14. La membrana de la reivindicación 9, en la que aproximadamente un 10% en peso o menos de dicho polímero comprende una unidad repetida de poli(óxido de alquilenos) representada por la fórmula (III):

(III)



en la que X es un átomo de carbono o un enlace químico; y R₅ se selecciona de: hidrógeno, un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo hidroxilo y un grupo hidroxialquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15. La membrana de la reivindicación 9, en la que dicho polímero es un producto de reacción de un polímero que tiene una unidad repetida representada por la fórmula II y un polímero que tiene una unidad repetida representada por la fórmula III.