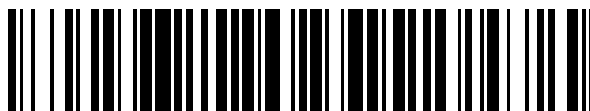


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 510**

51 Int. Cl.:

B01D 71/56 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 65/08 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

C02F 1/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2005 E 05800001 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 1819428**

54 Título: **Membrana semipermeable compuesta, proceso de producción de la misma, y elemento, equipo de separación de fluidos y método para el tratamiento de agua usando la misma**

30 Prioridad:

29.10.2004 JP 2004315955

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

22.02.2013

73 Titular/es:

**TORAY INDUSTRIES, INC. (100.0%)
1-1, NIHONBASHI-MUROMACHI 2-CHOME CHUO-KU
TOKYO 103-8666, JP**

72 Inventor/es:

TOMIOKA, HIROKI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 396 510 T3

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

DESCRIPCIÓN

Membrana semipermeable compuesta, proceso de producción de la misma, y elemento, equipo de separación de fluidos y método para el tratamiento de agua usando la misma.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una membrana semipermeable compuesta útil para la separación selectiva de una mezcla líquida, y a un proceso de producción de la misma. Por ejemplo, la presente invención se refiere a una membrana semipermeable compuesta que comprende una capa funcional de separación que comprende poliamida formada sobre una película de sustrato poroso y que es apropiada para la retirada de boro de agua de mar o de agua salobre, y a un proceso de producción de la misma.

10 Antecedentes en la técnica

Recientemente, se ha intentado el desalado de agua de mar a través de una membrana semipermeable compuesta y, en la actualidad, se ha puesto en práctica en plantas de agua a lo largo del mundo. Una membrana semipermeable compuesta comprende generalmente una capa funcional de separación recubierta sobre una película de sustrato poroso. Cuando se forma la capa funcional de separación mediante el uso de poliamida aromática reticulada, proporciona ventajas tales como que la capa es dura y rígida debido a que contiene un anillo de benceno y que la capa se puede formar fácilmente por policondensación interfacial de una amina aromática polifuncional y un haluro de ácido aromático polifuncional, y se conocen otras ventajas tales como una elevada relación de retirada de sal y un elevado caudal de permeación (véanse los documentos de Patente JP-A-1-180208 y JP-A-2-115027).

20 Sin embargo, en la actualidad la norma de calidad de agua en la técnica se controla de manera cada vez más estricta. En particular, es difícil reducir el boro minoritario en agua de mar hasta un nivel aceptable para conseguir agua potable en un tratamiento ordinario, y se han propuesto algunas membranas semipermeables compuestas para solucionar este problema (véanse los documentos de Patente JP-A-11-19493 y JP-A-2001-259388). Sin embargo, ya que se espera que estas membranas tengan un caudal de permeación de membrana de $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ o inferior y una relación de retirada de boro máxima aproximadamente de un 91 a un 92%, cuando se permea agua de mar a 25 °C que tiene un pH de 6,5, una concentración de boro de 5 ppm y una concentración de TDS de un 3,5% en peso a una presión de operación de 5,5 MPa, se desearía el desarrollo de membranas semipermeables compuestas que tengan un mayor rendimiento de rechazo de soluto.

30 Para mejorar el rendimiento de rechazo de soluto de una membrana semipermeable compuesta, se debería considerar hacer que el tamaño de poro de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta sea pequeño. Sin embargo, al mismo tiempo, para conseguir una capacidad de permeación de agua suficiente, es necesario hacer que el tamaño de poro sea adecuadamente grande. Por otra parte, se considera que, incluso si el tamaño de poro de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta es pequeño, cuando el número de poros y el contenido de vacantes de la membrana semipermeable son elevados, el volumen de agua permeada aumenta pero empeora el rendimiento de rechazo de soluto. En otras palabras, para mejorar el rendimiento de rechazo de soluto y mantener el volumen de agua permeada, tanto el tamaño de poro como el contenido de vacantes de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta se debe regular de manera adecuada. Como medio para la medida de la distribución del tamaño de poro y del contenido de vacantes en una membrana, se ha desvelado de manera convencional un método que usa espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones (véanse los documentos de Patente JP-A-2001-142233 y JP-A-11-169689). Pero, ya que no se ha descubierto con este método una correlación entre el radio del poro así como del contenido de vacantes y la relación de retirada de soluto, hasta la fecha no se ha obtenido ningún indicador que represente el rendimiento de retirada de boro de una membrana semipermeable compuesta.

45 Como medio para mejorar el rendimiento de rechazo de soluto de las membranas semipermeables compuestas, se ejemplifica un método en el que se añade un nuevo reactivo a la solución de reacción. Ya que este método no difiere demasiado de los métodos convencionales, es útil como un método simple mejorado. Por ejemplo, se describe que en la membrana semipermeable compuesta, se constituye poliamida reticulada mediante un componente de poliamida que tiene al menos dos grupos amino en la molécula, y un componente ácido, como nuevo reactivo, que comprende un poli-haluro de ácido alifático lineal que tiene al menos dos grupos halogenocarbonilo en la molécula (véase el documento de Patente Japonesa Nº 3,031,763). Aunque se describe que el método proporciona una membrana semipermeable compuesta que tiene una elevada relación de retirada de sal y un elevado caudal de permeación y un proceso de producción de la misma, todavía es imposible un aumento adicional de la relación de rechazo de boro de acuerdo con el método.

55 El documento de Patente EP A-1 488 846 que constituye una novedad única en la técnica anterior de acuerdo con el Art. 54 (3) EPC describe membranas semipermeables compuestas que comprenden una capa funcional de separación que comprende poliamida sobre una película de sustrato poroso. La capa funcional de separación puede comprender poliamida reticulada formada por medio de policondensación interfacial al poner en contacto, sobre la película de sustrato poroso, una solución acuosa que comprende una amina polifuncional, una solución de un

disolvente orgánico que comprende un haluro de ácido polifuncional, y una solución de un disolvente orgánico que comprende un haluro de ácido alifático, que es diferente del haluro de ácido polifuncional y tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos del haluro de ácido alifático incluyen cloruro de metanosulfonilo, cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butirilo, cloruro de oxalilo, dicloruro de ácido malónico, dicloruro de ácido succínico, dicloruro de ácido maleico, dicloruro de ácido fumárico, cloruro de clorosulfonilacetilo, y cloruro de *N,N*-dimetilaminocarbonilo.

El documento de Patente EP A-0 432 358 se refiere a membranas compuestas de poliamida reticulada para ósmosis inversa que comprenden una capa de discriminación de poliamida reticulada tratada con un reactivo que es reactivo u oxidante de aminas de modo que la membrana después del tratamiento tiene un flujo de agua y un paso de ácido sulfúrico específicos con respecto a la membrana antes del tratamiento. El reactivo es activo con hidrógenos de aminas primarias o secundarias o modifica la membrana a través de una reacción de oxidación.

El documento de Patente de los Estados Unidos de América N° 5.152.894 se refiere a una membrana semipermeable que comprende una mezcla polimérica homogéneamente miscible. La mezcla polimérica comprende una homo o copoliaramida que comprende una unidad estructural recurrente específica, y polivinilpirrolidona que tiene un peso molecular específico. Se describe que las membranas semipermeables tienen marcadas propiedades hidrofílicas, así como que poseen estabilidad térmica, estabilidad frente a agentes de hidrólisis y oxidantes, presentan un aumento de la resistencia a los disolventes orgánicos, exhiben una baja absorción de proteínas, tienen una buena humectabilidad y no son sensibles a la acción de los microorganismos.

Divulgación de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una membrana semipermeable compuesta que tiene una elevada relación de retirada de sal y un elevado rendimiento de rechazo incluso para sustancias que no se disocian en una región neutra tales como el ácido bórico, y proporcionar un proceso para la producción de la misma.

Para cumplir con el objetivo anterior y con otros objetivos, la presente invención proporciona la materia objeto como se define en las reivindicaciones anexas.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre el caudal de permeación de membrana y la relación de retirada de boro de las membranas producidas en los Ejemplos 1 a 25 y en los Ejemplos de Comparación 1 a 4.

La Figura 2 es un gráfico que muestra la relación entre el contenido de vacantes $V \times l$ y la relación de retirada de boro de la capa funcional de separación de las membranas semipermeables compuestas producidas en el Ejemplo 26 y en los Ejemplos de Comparación 5 a 7.

Mejor manera de llevar a cabo la invención

La presente invención proporciona una membrana semipermeable compuesta que tiene un elevado rendimiento de retirada de sal y puede rechazar, a una elevada relación de retirada, incluso sustancias que no se disocian en una región neutra y que por lo tanto difícilmente se retiran en un alto grado con las membranas convencionales de ósmosis inversa. Por lo tanto, ya que la membrana semipermeable compuesta puede rechazar boro, a una elevada relación de retirada, que hasta el momento difícilmente se podía retirar en un alto grado, particularmente en el desalado de agua de mar, se puede usar de forma adecuada para la preparación de agua potable por ósmosis inversa.

La membrana semipermeable compuesta de la presente invención se caracteriza porque la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta tiene un radio medio de poro de 0,25 nm a 0,35 nm y un contenido de vacantes de 0,2 nm³% a 0,3 nm³%, medido mediante espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones.

La espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones es una técnica en la que se mide el período desde que incide un positrón en una muestra hasta que se produce la aniquilación del mismo (del orden de varios cientos de picosegundos a varias decenas de nanosegundos) y se evalúa información tal como el tamaño de los poros en el intervalo de 0,1 a 10 nm, la densidad de los mismos y la distribución de tamaño de los mismos de manera no destructiva en base a la vida media de aniquilación. Los detalles de tales medidas se describen, por ejemplo, en Jikken Kagaku Koza (Experimental Chemistry Course), 4ª edición, Vol. 14, p. 485, editado por The Chemical Society of Japan; Maruzen (1992).

Este método se clasifica en dos tipos dependiendo del tipo de la fuente del rayo de positrones. Uno de ellos es el método ²²Na que usa un isótopo radiactivo (²²Na), y el método es adecuado para la evaluación de poro de resina, polvo, fibra, fluidos, etc. El otro es un método de rayo de positrones que usa un rayo de positrones emitido por un acelerador de tipo rayo de electrones como fuente de rayo de positrones, y el método es útil para la evaluación de poros en películas delgadas con un espesor de aproximadamente varios cientos de nanómetros formadas en diversos sustratos. Particularmente, el último método de rayo de positrones es más preferente como método de

medida para la capa funcional de separación de una membrana semipermeable compuesta debido a que, incluso en el caso en el que la muestra a medir sea una membrana semipermeable compuesta, se puede medir la capa funcional de separación con solo mantener la muestra en estado seco, sin necesidad de ningún proceso especial tal como la separación de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta.

- 5 En el método de rayo de positrones, se ajusta la zona de medida hacia el interior de la superficie de la muestra mediante la cantidad de energía del rayo de positrones que va a incidir sobre la muestra. Con el aumento de la energía, se incluye una parte más profunda de la superficie de la muestra en la zona de medida, pero la profundidad depende de la densidad de la muestra. En la medida de la capa funcional de separación de una membrana semipermeable compuesta, cuando incide un rayo de positrones con una energía de aproximadamente 1 keV se mide normalmente la zona con una profundidad de 50 a 150 nm a partir de la superficie de la muestra. Además, para
10 una capa funcional de separación con un espesor de aproximadamente 150 a 300 nm, se puede medir de forma selectiva la parte central de la capa funcional de separación.

- Un positrón y un electrón se combinan entre sí mediante la fuerza de Coulomb para formar un positronio Ps que es un átomo similar al hidrógeno neutro. El Ps contiene para-positronio p-Ps y orto-positronio o-Ps dependiendo de que los espines del positrón y del electrón sean antiparalelos o paralelos. Las dos especies se forman en una proporción de 1:3 determinada por estadística de espín. El período de vida media de cada una de estas especies es de 125 ps para p-Ps y 140 ns para o-Ps, respectivamente. En una sustancia en un estado agregado, aumenta la probabilidad de solapamiento del o-Ps con otro electrón distinto al que se ha combinado, cuyo fenómeno se denomina aniquilación por secuestro, dando como resultado la reducción del período de vida media del o-Ps en varios ns.
15 Dado que la aniquilación del o-Ps en un material aislante se debe al solapamiento del o-Ps con un electrón existente en la pared del poro del material, cuanto menor sea el tamaño del poro, mayor es el aumento de la velocidad de aniquilación. Concretamente, la vida media de aniquilación τ del o-Ps se puede relacionar con el tamaño de los poros existentes en un material aislante.

- La vida media de aniquilación τ debida a la aniquilación por secuestro del o-Ps descrita anteriormente se puede obtener a partir del resultado analítico del cuarto componente obtenido por división de la curva de vida media de aniquilación del positrón medida mediante espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones en cuatro componentes de acuerdo con el programa de ajuste no lineal por mínimos cuadrados POSI-TRONFIT (sus detalles se describen en, por ejemplo, P. Kierkegaard, et al, Computer Physics Communications, Vol. 3, p. 240, North Holland Publishing Co. (1972)).
25

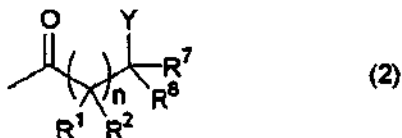
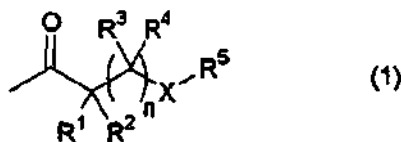
- El radio medio de poro R de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta de la presente invención se ha obtenido mediante la siguiente ecuación (7) en base a la vida media de aniquilación de positrón τ descrita anteriormente. La ecuación (7) representa la relación en el caso de suponer que el o-Ps está presente en un poro con un radio R en una capa de electrones con un espesor ΔR , por medio de lo cual se determina empíricamente que ΔR es 0,166 nm (sus detalles se describen en Nakanishietal: Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 27, p. 1419, John Wiley & Sons, Inc. (1989)).
30
35

$$\tau^{-1} = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right] \quad (7)$$

- El contenido de vacantes de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta de la presente invención se puede obtener mediante el siguiente método. Suponiendo que el radio medio de poro de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta obtenido mediante el método descrito anteriormente es R (en nm), se puede representar el volumen medio de poro V (en nm³) por aproximación al volumen de una esfera como $V = (4\pi R^3)/3$. A partir de este volumen, el contenido de vacantes (en nm³%) de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta se puede representar mediante $V \times I$. Aquí, I es la relación (en %) de o-Ps con respecto al número total de positrones incidentes. Algunos ejemplos de uso del contenido de vacantes $V \times I$ se desvelan, por ejemplo, en la referencia bibliográfica de Nakanishi descrita anteriormente, etc.
40
45

- Para que una membrana semipermeable compuesta tenga una capacidad de retirada de soluto así como un volumen de permeación de agua suficiente, el radio medio de poro es preferentemente de 0,25 nm a 0,35 nm. Además, al mismo tiempo, es más preferente un contenido de vacantes de 0,2 a 0,3 nm³% ya que tal membrana permeable compuesta exhibe una elevada relación de retirada para un soluto no disociado en la región neutra tal como el ácido bórico, y mantiene un volumen de permeación de agua suficiente.
50

Además, la membrana semipermeable compuesta de la presente invención es preferentemente una membrana semipermeable compuesta, que comprende una capa funcional de separación que comprende poliamida formada sobre una película de sustrato poroso, en la que un grupo acilo seleccionado entre las fórmulas (1) a (3) se une a una molécula de poliamida en la capa funcional de separación que comprende poliamida:



en las que n, X, Y y R¹ a R⁹ tienen los mismos significados que se han definido anteriormente.

- 5 Es preferente que la poliamida de la capa funcional de separación se forme por policondensación interfacial de una amina polifuncional, un haluro de ácido polifuncional con un haluro de ácido que tenga un heteroátomo en la posición β o γ del grupo carbonilo, y al menos uno de la amina polifuncional y el haluro de ácido polifuncional contenga un compuesto polifuncional trifuncional o superior.

- 10 El espesor de la capa funcional de separación es generalmente de 0,01 a 1 μm , y preferentemente de 0,1 a 0,5 μm , para obtener un rendimiento de separación y una cantidad de permeación de agua suficientes.

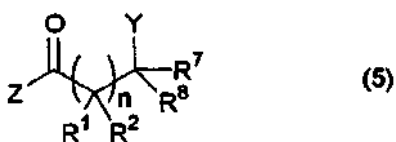
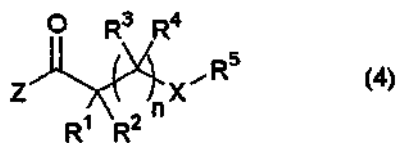
- 15 La amina polifuncional significa una amina que tienen al menos dos grupos amino primario y/o secundario en una molécula. Los ejemplos incluyen aminas aromáticas polifuncionales en las que al menos dos grupos amino están unidos al anillo de benceno en posición *orto*, *meta* o *para*, tales como fenilendiamina, xililendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,2,4-triaminobenceno, y ácido 3,5-diaminobenzoico; aminas alifáticas, tales como etilendiamina y propilendiamina; aminas polifuncionales alicíclicas, tales como 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diaminociclohexano, piperazina, 1,3-bis(piperidil)propano, y 4-aminometilpiperazina; y similares. Sobre todo, son preferentes las aminas aromáticas polifuncionales que tienen de 2 a 4 grupos amino primario y/o secundario en una molécula habida cuenta de la separabilidad, permeabilidad y resistencia al calor selectivas de la membrana. Como aminas aromáticas polifuncionales, son preferentes m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, y 1,3,5-triaminobenceno. Entre estas, es más preferente la m-fenilendiamina (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "m-PDA") habida cuenta de su disponibilidad y manipulación. Estas aminas polifuncionales se pueden usar solas o como una mezcla de las mismas.
- 20

- 25 El haluro de ácido polifuncional significa un haluro de ácido que tiene al menos dos grupos halogenocarbonilo en una molécula. Los ejemplos de los mismos incluyen haluros de ácido trifuncionales, por ejemplo, cloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, tricloruro de ácido 1,2,4-ciclobutanotricarboxílico, y similares; y haluros de ácido bifuncionales, por ejemplo, haluros de ácido bifuncionales aromáticos, tales como dicloruro de ácido bifenildicarboxílico, dicloruro de ácido azobencenodicarboxílico, cloruro de ácido tereftálico, cloruro de ácido isoftálico, y cloruro de ácido naftalenodicarboxílico; haluros de ácido bifuncionales alifáticos, tales como cloruro de adipoilo y cloruro de sebacoilo; haluros de ácido bifuncionales alicíclicos, tales como dicloruro de ácido ciclopentanodicarboxílico, dicloruro de ácido ciclohexanodicarboxílico, y dicloruro de ácido tetrahidrofuranodicarboxílico; y similares. Habida cuenta de la reactividad con la amina polifuncional, el haluro de ácido polifuncional es preferentemente un cloruro de ácido polifuncional. Habida cuenta de la separabilidad y de la resistencia al calor selectivas de la membrana, es preferente un cloruro de ácido polifuncional aromático que tenga de 2 a 4 grupos cloruro de carbonilo en una molécula. Sobre todo, es más preferente el cloruro de ácido trimésico habida cuenta de su disponibilidad y manipulación. Estos haluros de ácido polifuncionales se pueden usar solos o como una mezcla de los mismos.
- 30
- 35

- 40 Es preferente la membrana semipermeable compuesta, que comprende una capa funcional de separación que comprende poliamida formada sobre una película de sustrato poroso, en la que un grupo acilo seleccionado entre las fórmulas (1) a (3) se une a una molécula de poliamida de la capa funcional de separación que comprende poliamida como se ha producido por el método indicado anteriormente, debido a que la capa funcional de separación que comprende poliamida tiene un radio medio de poro de 0,25 nm a 0,35 nm y un contenido de vacantes de 0,2 nm³% a 0,3 nm³%, medido mediante espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones, de modo que la membrana semipermeable compuesta proporciona un alto rendimiento de retirada de boro.

- 45 Además, el método para permitir que el grupo acilo seleccionado entre las fórmulas (1) a (3) se presente en la capa funcional de separación no se limita particularmente. Por ejemplo, se puede permitir que el grupo acilo se presente a

través de un enlace covalente en la capa funcional de separación al poner en contacto una solución de un haluro de ácido seleccionado entre las siguientes fórmulas (4) a (6) sobre la superficie de la capa funcional de separación formada mediante policondensación interfacial de una amina polifuncional y un haluro de ácido polifuncional, o permitiendo a un haluro de ácido seleccionado entre las siguientes fórmulas (4) a (6) coexistir durante la policondensación interfacial de la amina polifuncional y el haluro de ácido aromático polifuncional:



en las que n, X, Y, R¹ a R⁹ y Z tienen los mismos significados que se han definido anteriormente.

Es decir, la formación de la capa funcional de separación que comprende poliamida sobre la película de sustrato poroso se puede llevar a cabo al poner en contacto la capa funcional de separación que comprende poliamida con una solución acuosa de amina polifuncional, una solución en un disolvente orgánico de haluro de ácido polifuncional y una solución en un disolvente orgánico de haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas anteriores (4) a (6) sobre la película de sustrato poroso para la policondensación interfacial, de forma alternativa, al poner en contacto la capa funcional de separación que comprende poliamida con una solución de amina polifuncional y una solución en un disolvente orgánico que comprende haluro de ácido polifuncional y haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas anteriores (4) a (6) sobre la película de sustrato poroso para la policondensación interfacial. De forma particular, la membrana semipermeable compuesta obtenida al poner en contacto la capa funcional de separación que comprende poliamida con una solución acuosa de amina polifuncional y una solución de un disolvente orgánico que comprende haluro de ácido polifuncional y haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas anteriores (4) a (6) sobre la película de sustrato poroso para la policondensación interfacial satisface la relación de "relación de retirada de boro (%) $\geq 96 - 4 \times$ caudal de permeación de membrana ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$)" cuando se permea agua de mar a 25 °C que tiene un pH de 6,5, una concentración de boro de 5 ppm y una concentración de TDS de un 3,5% en peso a una presión de operación de 5,5 MPa, y tiene un caudal de permeación de membrana de 0,5 $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día}$ o superior y una relación de retirada de boro de un 94% o superior, de modo que la membrana semipermeable compuesta es preferente debido a su alto rendimiento de retirada de boro que no se había obtenido anteriormente.

El haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas (4) a (6) incluye cloruro de metoxiacetilo, cloruro de etoxiacetilo, cloruro de feniloxiacetilo, cloruro de 2-metilfeniloxiacetilo, cloruro de 2-etilfeniloxiacetilo, cloruro de (4-clorofenil)oxiacetilo, cloruro de (feniltio)acetilo, cloruro de benciloxiacetilo, cloruro de 2-fluoropropionilo, cloruro de 2-cloropropionilo, cloruro de 2-bromopropionilo, cloruro de heptafluorobutirilo, cloruro de acetoxiacetilo, cloruro de trifluoroacetilo, cloruro de tricloroacetilo, cloruro de (-)-mentiloxiacetilo, y cloruro de isoxazol-5-carbonilo, que se pueden usar solos o como una combinación de dos o más de los mismos.

La membrana semipermeable compuesta obtenida de esta manera tiene preferentemente un coeficiente de transmisión de TDS de membrana que es preferentemente de $0,1 \times 10^{-8}$ m/s a 3×10^{-8} m/s, cuando se permea agua de mar a 25 °C que tiene un pH de 6,5, una concentración de boro de 5 ppm y una concentración de TDS de un 3,5% en peso a una presión de operación de 5,5 MPa. Cuando el coeficiente de transmisión de TDS está dentro de este intervalo, se puede obtener el suficiente rendimiento de retirada de boro que es el objetivo de la presente invención. El coeficiente de transmisión de soluto se puede obtener de acuerdo con el método descrito posteriormente. Las siguientes fórmulas se conocen como ecuaciones de transporte de ósmosis inversa y se basan en la termodinámica de equilibrio.

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (7)$$

$$J_s = P(C_m - C_p) + (1 - \sigma)C \cdot J_v \quad (8)$$

En estas, J_v es el volumen de flujo permeado a través de la membrana (en $m^3/m^2/s$); L_p es el coeficiente de transmisión de agua pura de la membrana (en $m^3/m^2/s/Pa$); ΔP es la diferencia de presión entre ambos lados de la membrana (en Pa); σ es el coeficiente de reflejo de soluto de la membrana; $\Delta \pi$ es la diferencia de presión osmótica entre ambos lados de la membrana (en Pa); J_s es el caudal de permeación de soluto de la membrana (en $mol/m^2/s$); P es el coeficiente de transmisión del soluto (en m/s); C_m es la concentración de soluto en la superficie de la membrana (en mol/m^3); C_p es la concentración de permeado a través de la membrana (en mol/m^3); y C es la concentración a ambos lados de la membrana (mol/m^3). La concentración media C a ambos lados de la membrana no tiene ningún significado relevante cuando la diferencia de concentraciones a ambos lados de la membrana sea sumamente elevada, tal como en el caso de las membranas de ósmosis inversa. Por lo tanto, se usa la siguiente fórmula, que se obtiene por integración de la fórmula (8) con respecto al espesor de la membrana.

$$R = \sigma(1 - F)/(1 - \sigma F) \quad (9)$$

en la que

$$F = \exp\{-(1 - \sigma)J_v/P\} \quad (10)$$

15

y R es el rechazo verdadero y se define como sigue:

$$R = 1 - C_p/C_m \quad (11)$$

20

Cuando se varía ΔP , entonces L_p se computa como en la fórmula (7). Cuando se mide R mientras se varía J_v y cuando las fórmulas (9) y (10) se ajustan a una curva con respecto a un gráfico de R y $1/J_v$, entonces se pueden obtener P y σ al mismo tiempo.

25

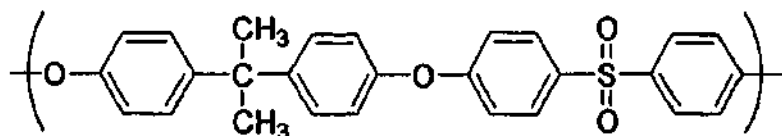
La película de sustrato poroso de la membrana compuesta de la presente invención básicamente no tiene rendimiento de separación de iones, etc., y se usa para reforzar la capa funcional de separación que básicamente tiene el rendimiento de separación de la membrana. El tamaño de poro y la distribución de poro de la película de sustrato poroso no se limitan particularmente. Por ejemplo, es preferente que la película de sustrato tenga poros uniformes, o tenga los poros distribuidos de tal manera que su tamaño aumente gradualmente desde el lado de la cara de la película cubierta con la capa funcional de separación hasta el otro lado de la misma y el tamaño de poro en el lado de la cara cubierta con la capa funcional de separación de la película sea preferentemente de 0,1 a 100 nm.

30

El material y la forma de la película de sustrato poroso tampoco se limita particularmente. Por ejemplo, son preferentes polisulfona, acetato de celulosa, cloruro de polivinilo o sus mezclas reforzados con un tejido que comprende, como componente principal, al menos uno seleccionado entre poliéster y poliamida aromática. Para el material utilizado es especialmente preferente polisulfona que tiene una elevada estabilidad química, mecánica y térmica.

35

De forma específica, es más preferente la polisulfona que tiene una unidad de repetición de la fórmula química descrita a continuación, ya que el control de su tamaño de poro es fácil y su estabilidad dimensional es elevada.



Por ejemplo, una solución en *N,N*-dimetilformamida (DMF) de la polisulfona se funde sobre un material de base, tal

como un tejido de poliéster densamente tejido o no tejido, para formar sobre el mismo una capa que tiene un espesor determinado, seguido de solidificación húmeda en agua para obtener una película de sustrato poroso. La mayor parte de la superficie de la película de sustrato formada de esta manera tiene poros que tienen un diámetro de 10 nm o inferior.

- 5 El espesor de la película de sustrato poroso mencionada anteriormente y del material de base afectarán a la resistencia de la membrana semipermeable compuesta y a la densidad de empaquetado cuando se produce un elemento. Para obtener una resistencia mecánica y una densidad de empaquetado suficiente, este es preferentemente de 50 a 300 μm , y más preferentemente de 100 a 250 μm . Además, el espesor del sustrato poroso es preferentemente de 10 a 200 μm , y más preferentemente de 30 a 100 μm .
- 10 La formación de la película de sustrato poroso se puede observar por medio de un microscopio electrónico de barrido, un microscopio electrónico de transmisión o un microscopio de fuerza atómica. Por ejemplo, cuando la observación se lleva a cabo con un microscopio electrónico de barrido, el sustrato poroso se desprende del material de base, después de lo cual se secciona mediante un método de seccionamiento en congelación, para producir la muestra para la observación de la sección cruzada. Esta muestra se reviste con una capa fina de platino, platino-paladio o tetraóxido de rutenio, preferentemente con tetraóxido de rutenio, y se lleva a cabo la observación con un microscopio electrónico de barrido del tipo de emisión de campo de alta resolución (UHR-FE-SEM) y una tensión de aceleración de 3 a 6 kV. Para el microscopio electrónico de barrido del tipo de emisión de campo de alta resolución, se puede usar por ejemplo un microscopio electrónico del tipo del modelo S-900 fabricado por Hitachi Ltd. El espesor de la película del sustrato poroso y el diámetro de los poros de superficie se determina a partir de la micrografía electrónica obtenida. En este punto, el espesor y el diámetro de poro a los que se hace referencia en la presente invención son valores medios.
- 15
- 20

A continuación se describen los métodos para la producción de la membrana semipermeable compuesta de la presente invención.

- 25 El esqueleto de la capa funcional de separación que constituye la membrana semipermeable compuesta se puede formar, por ejemplo, sobre la superficie de una película de sustrato poroso, mediante la policondensación interfacial de una solución acuosa que comprende la amina polifuncional descrita anteriormente y una solución de un disolvente orgánico no miscible en agua que comprende el haluro de ácido polifuncional.

- La concentración de amina polifuncional en la solución acuosa que comprende la amina polifuncional es preferentemente de un 2,5 a un 10% en peso, y más preferentemente de un 3 a un 5% en peso. Cuando la concentración está dentro de este intervalo, se pueden obtener un rendimiento de retirada de sal y una permeabilidad de agua suficientes para conseguir de ese modo un coeficiente de transmisión de TDS de 3×10^{-8} m/s o inferior. La solución acuosa que comprende amina polifuncional puede contener cualquier otro tensioactivo, disolvente orgánico, compuesto alcalino y antioxidante que no interfieran en la reacción de la amina polifuncional con el haluro de ácido polifuncional. El tensioactivo mejora la humectabilidad de la superficie de la película de sustrato poroso, y es eficaz para reducir la tensión superficial entre la solución acuosa de amina y un disolvente no polar. El disolvente orgánico puede actuar como catalizador para la policondensación interfacial, y añadiéndolo al sistema de reacción puede provocar la policondensación interfacial.
- 30
- 35

- Para llevar a cabo la policondensación interfacial sobre la película de sustrato poroso, en primer lugar se pone en contacto la solución acuosa de amina polifuncional descrita anteriormente con la película. Preferentemente, la solución se pone en contacto de manera uniforme y continua con la superficie de la película. De forma específica, por ejemplo, la película de sustrato poroso se puede recubrir con o sumergir en la solución acuosa que comprende la amina polifuncional. El tiempo de contacto entre la película de sustrato poroso y la solución acuosa que comprende la amina polifuncional es preferentemente de 1 a 10 minutos, y más preferentemente de 1 a 3 minutos.
- 40

- Después de que la solución acuosa que comprende la amina polifuncional se haya puesto en contacto con la película de sustrato poroso, se deseca bien la película de modo que no quede ninguna gota de agua en la película. Una buena desecación puede inhibir el descenso del rendimiento de la película ya que si quedan gotas de líquido sobre la película se producen defectos de superficie. La desecación se puede llevar a cabo, por ejemplo, como se describe en el documento de Patente JP-A-2-78428. De forma específica, la película de sustrato poroso, después de ponerse en contacto con la solución acuosa que comprende la amina polifuncional, se mantiene verticalmente de modo que haga que el exceso de la solución acuosa fluya espontáneamente hacia abajo; o se expone a una corriente de nitrógeno o similar que se sopla hacia esta a través de una boquilla de aire para de esa manera desecarla de forma forzada. Después de desecar de esta manera, la superficie de la película se puede secar para retirar una parte del agua de la solución acuosa.
- 45
- 50

- A continuación, la película de sustrato, después de haberse puesto en contacto con la solución acuosa que comprende la amina polifuncional, se pone en contacto de forma adicional con una solución de un disolvente orgánico que comprende un haluro de ácido polifuncional para de esa manera formar el esqueleto de la capa funcional de separación reticulada que comprende poliamida por medio de policondensación interfacial.
- 55

La concentración de haluro de ácido polifuncional en la solución de disolvente orgánico es preferentemente de un

0,01 a un 10% en peso, y más preferentemente de un 0,2 a un 2,0% en peso. Cuando la concentración está dentro de este intervalo, se puede obtener una velocidad de reacción suficiente y se pueden inhibir las reacciones secundarias. Además, se añade preferentemente un catalizador de acilación, tal como *N,N*-dimetilformamida, a la solución de disolvente orgánico para de esa manera provocar la policondensación interfacial.

5

Preferentemente, el disolvente orgánico no es miscible con agua, disuelve al haluro de ácido, y no rompe la película de sustrato poroso. Para ello, se puede emplear cualquiera que sea inerte frente a compuestos de amina y haluros de ácido. Los ejemplos preferentes incluyen compuestos hidrocarburos, tales como *n*-hexano, *n*-octano, y *n*-decano.

10

Un método para poner en contacto la solución de disolvente orgánico que comprende el haluro de ácido polifuncional con la fase de la solución acuosa del compuesto de amina se puede llevar a cabo de la misma manera que el método para recubrir la película de sustrato poroso con la solución acuosa que comprende la amina polifuncional.

15

Después de que la solución de disolvente orgánico que comprende el haluro de ácido se ponga en contacto con la fase de la solución acuosa del compuesto de amina para que la policondensación interfacial forme la capa funcional de separación que comprende poliamida reticulada sobre la película de sustrato poroso del modo que se ha descrito anteriormente, es preferente que se retire el exceso de disolvente de la película. Para retirarlo, por ejemplo, la película se mantiene verticalmente de modo que haga que el exceso del disolvente orgánico fluya espontáneamente hacia abajo. En este caso, el tiempo durante el que se mantiene verticalmente la película es preferentemente de 1 a 5 minutos, y más preferentemente de 1 a 3 minutos. Cuando el tiempo está dentro de este intervalo, la capa funcional de separación se puede formar completamente, y no se producen defectos causados por el sobre-secado de la capa.

20

En el método de producción de la membrana semipermeable compuesta de la presente invención, la capa funcional de separación que comprende poliamida reticulada se forma sobre la película de sustrato poroso, por ejemplo, al poner en contacto la solución de disolvente orgánico que comprende el haluro de ácido polifuncional descrita anteriormente y un haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas anteriores (4) a (6), o al poner en contacto el haluro de ácido polifuncional descrito anteriormente con la película de sustrato después de haberse puesto en contacto con la solución acuosa anterior de haluro de ácido polifuncional para la policondensación interfacial, y a continuación poner en contacto de forma adicional una solución de disolvente orgánico que comprende un haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas anteriores (4) a (6).

25

En este caso, la concentración de haluro de ácido polifuncional en la solución de disolvente orgánico también es preferentemente de un 0,01 a un 10% en peso, más preferentemente de un 0,02 a un 2% en peso. Cuando la concentración es un 0,01% en peso o superior, se puede obtener una velocidad de reacción suficiente. Cuando es un 10% en peso o inferior, se pueden inhibir las reacciones secundarias. Además, se añade preferentemente un catalizador de acilación tal como *N,N*-dimetilformamida a la solución de disolvente orgánico para provocar la policondensación interfacial.

30

Cuando el haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas anteriores (4) a (6) se pone en contacto con la película de sustrato después de que se haya formado una capa funcional de separación considerable por medio de policondensación interfacial de la amina polifuncional y el haluro de ácido polifuncional, su concentración es preferentemente de al menos un 5% en moles por haluro de ácido polifuncional. Cuando la concentración es un 15% en moles o superior, se puede obtener el suficiente rendimiento de retirada de boro que es el objetivo de la presente invención. Cuando es un 100% en moles o inferior, se puede inhibir el deterioro del medio ambiente debido a reactivos que no han reaccionado sin aumentar los costes económicos para el tratamiento de los reactivos. Por lo tanto, la concentración es preferentemente de un 100% en moles o inferior. Además, la concentración es más preferentemente de un 5 a un 50% en moles. Por otra parte, cuando el haluro de ácido polifuncional y el haluro de ácido se mezclan en la misma solución de disolvente orgánico para formar la capa funcional de separación, la concentración de haluro de ácido es preferentemente de un 1 a un 50% en moles, y más preferentemente de un 1 a un 30% en moles, por haluro de ácido polifuncional. Cuando la concentración es de un 1% en moles o superior, se puede obtener el suficiente rendimiento de retirada de boro que es el objetivo de la presente invención. Cuando es de un 50% en moles o inferior, se pueden inhibir el descenso del rendimiento de retirada de sal y del caudal de permeación.

40

45

50

La membrana semipermeable compuesta obtenida mediante el método anterior puede experimentar una mejora en el rendimiento de retirada y de permeación de agua de la membrana semipermeable compuesta mediante la adición de una etapa de tratamiento con agua caliente de 50 a 150 °C, preferentemente de 70 a 130 °C, durante de 1 a 10 minutos, preferentemente de 2 a 8 minutos, o similar.

55

La membrana semipermeable compuesta de la presente invención formada de esta manera es adecuada para un elemento de membrana semipermeable compuesta espiral, en el que la membrana de la presente invención se teje alrededor de un tubo colector de agua que tiene un gran número de orificios formados a través del mismo, junto con un material de paso de agua en bruto tal como una red de plástico y un material de paso de agua permeada tal como un tricot y opcionalmente una película para aumentar la resistencia a la presión del elemento. Los elementos se

pueden conectar en serie o en paralelo y alojar en un recipiente de presión para construir un módulo de membrana semipermeable compuesta.

5 La membrana semipermeable compuesta y su elemento y módulo se pueden combinar con una bomba para alimentar agua en bruto a los mismos y con un equipo para el pretratamiento del agua en bruto para construir un equipo de separación de fluidos. Mediante el uso del equipo de separación, se puede separar el agua en bruto en agua permeada tal como agua potable y agua concentrada que no se ha permeado a través de la membrana, y se puede obtener el agua objetivo.

10 Cuando la presión de operación del equipo de separación de fluidos es elevada, la relación de retirada de boro es elevada, pero la energía necesaria para la operación también es elevada. Por lo tanto, considerando la durabilidad de la membrana semipermeable compuesta, la presión de operación a la que se hace pasar el agua en bruto a través de la membrana es preferentemente de 1,0 a 10 MPa. Cuando la temperatura del agua en bruto que se va a tratar es elevada, la relación de retirada de boro aumenta; pero cuando la temperatura es baja, disminuye el caudal de permeación de la membrana. Por lo tanto, la temperatura es preferentemente de 5 °C a 45 °C. Cuando el pH del agua en bruto es elevado, el boro del agua en bruto se disocia en un ion boruro de modo que la relación de retirada de boro aumenta. Sin embargo, el agua altamente salobre tal como el agua de mar puede formar escamas magnesio y el agua con un pH elevado puede empeorar la membrana. Por lo tanto, es preferente que el equipo opere en una región neutra.

La presente invención se explicará posteriormente en detalle en base a Ejemplos y a Ejemplos de Comparación. A menos que se indique otra cosa, "%" es "% en peso".

20 Las medidas en los Ejemplos y en los Ejemplos de Comparación se llevaron a cabo como sigue:

Relación de retirada de sal:

25 El agua de mar controlada para tener una temperatura de 25 °C y un pH de 6,5 (y que tenga una concentración de TDS de aproximadamente un 3,5% y una concentración de boro de aproximadamente 5,0 ppm) se aplica a una membrana semipermeable compuesta a una presión de operación de 5,5 MPa, y se mide la concentración de sal en el permeado. La retirada de sal a través de la membrana se determina de acuerdo con la siguiente fórmula:

Relación de retirada de sal

$$= 100 \times \{1 - (\text{concentración de sal en el permeado}/\text{concentración de sal en el agua de mar})\}.$$

Caudal de permeación de membrana:

30 El agua de mar se aplica a una membrana semipermeable compuesta, y la cantidad (en m³) de permeado por m² de membrana al día indica el caudal de permeación de la membrana (en m³/m².día).

Relación de retirada de boro:

Se miden las concentraciones de boro en el agua en bruto y en el permeado con un espectrómetro de emisión de ICP, y el rechazo de boro se determina como sigue:

Relación de retirada de boro

35
$$= 100 \times \{1 - (\text{concentración de boro en el permeado} / \text{concentración de boro en el agua en bruto})\}.$$

Coeficiente de transmisión de TDS:

40 El coeficiente de transmisión de TDS se determina de acuerdo con la siguiente fórmula descrita en *Compendium of Membrane Separation Technology (Maku Shori Gijyutsu Taikei)*, primer volumen, p. 171, editado por Masayuki Nakagaki, publicado por Fuji-technosystem (1991):

Coeficiente de transmisión de TDS (m/s)

$$= \{(100 - \text{relación de retirada de sal}) / \text{relación de retirada de sal}\} \times \text{caudal de permeación de membrana} \times 115,7 \times 10^{-7}$$

Método de evaluación de membrana:

45 La presencia de un grupo acilo seleccionado entre las fórmulas anteriores (1) a (3) se puede realizar mediante la medida del espectro de RMN en estado sólido de una muestra en la que la capa funcional de separación se ha retirado de la película de sustrato o mediante la medida por HPLC o del espectro de RMN ¹H de una muestra que se ha hidrolizado por calentamiento en una solución acuosa fuertemente alcalina.

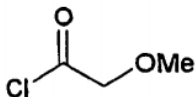
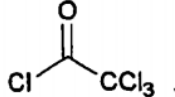
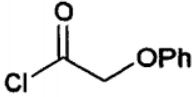
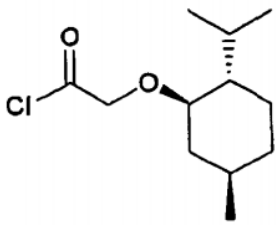
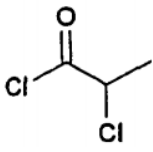
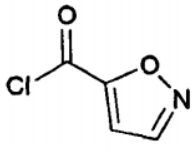
Espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones mediante el método de rayo de positrones:

5 Cuando se mide la espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable compuesta sin ningún procesamiento, la medida se puede llevar a cabo usando un método de rayo de positrones como sigue. De forma específica, la capa funcional de separación se seca a presión reducida y a temperatura ambiente, y se corta en cuadrados de 1,5 cm x 1,5 cm como muestra de ensayo. En un dispositivo de espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones correspondiente a una membrana fina equipado con un generador de rayo de positrones (el dispositivo se explica en detalle, por ejemplo, en Radiation Physics and Chemistry, 58, 603, Pergamon (2000)), se mide la muestra de ensayo con una intensidad de rayo de 1 keV y a temperatura ambiente y al vacío y con un número total de cuentas de 5,000,000 con un contador de centelleo hecho de bifluoruro de bario usando un fotomultiplicador, y el análisis se lleva a cabo mediante POSITRONFIT. El radio medio de poro R, el volumen medio de poro V, la intensidad relativa I y el contenido de vacantes $V \times I$ se puede analizar a partir del período de vida media τ del cuarto componente obtenido mediante el análisis.

Ejemplos 1 a 14 y Ejemplos de Comparación 1 a 4

15 Una solución de polisulfona al 15,3% en dimetilformamida (DMF) se fundió sobre un tejido de poliéster no tejido (permeabilidad: 0,5 a 1 cc/cm²-s) a temperatura ambiente (25 °C) hasta un espesor de 200 μm, a continuación se sumergió inmediatamente en agua pura y se dejó en la misma durante 5 minutos para preparar una película de sustrato poroso. La película de sustrato poroso formada de esta manera (espesor: 210 a 215 μm) se sumergió en una solución acuosa al 3,4% de metafenilendiamina (a la que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "mPDA") durante 2 minutos, a continuación se levantó gradualmente en dirección vertical, se expuso a una corriente de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para retirar de ese modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó a la misma una solución de n-decano que contiene un 0,15% de cloruro de ácido trimésico (al que se hace referencia en lo sucesivo en el presente documento como "TMC") y el haluro de ácido descrito en la Tabla 2 (la estructura química de los Compuestos 1 a 17 se describen en la Tabla 1) en una cantidad de un 20% en moles por TMC de modo que se humedeciera completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se mantuvo verticalmente durante 1 minuto de modo que se retirara el exceso de solución de la misma, y se desecó la película. A continuación, esta se lavó con agua caliente a 90 °C durante 2 minutos, y se sumergió en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para conseguir un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/l, durante 2 minutos, y a continuación en una solución acuosa que tenía una concentración de hidrogenosulfito sódico de 1,000 mg/l para reducir y retirar el exceso de hipoclorito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente a 95 °C durante 2 minutos. Se evaluaron las membranas semipermeables compuestas obtenidas de esta manera, y el caudal de permeación de membrana, la relación de retirada de sal, la relación de retirada de boro y el coeficiente de transmisión de TDS se muestran en la Tabla 2. La relación entre el caudal de permeación de membrana y la relación de retirada de boro se muestra en la Figura 1.

Tabla 1

Compuesto N°	Estructura	Compuesto N°	Estructura
1		10	
2		11	
3		12	

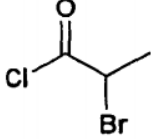
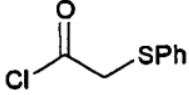
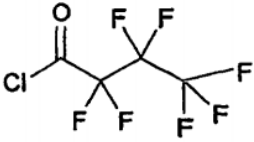
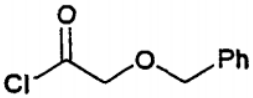
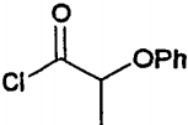
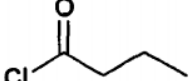
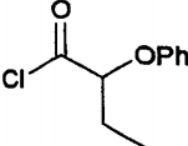
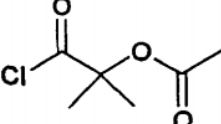
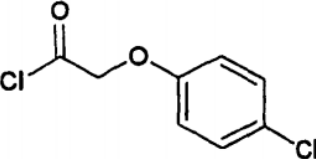
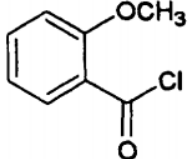
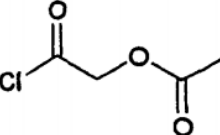
Compuesto N°	Estructura	Compuesto N°	Estructura
4		13	
5		14	
6		15	
7		16	
8		17	
9			

Tabla 2

	Haluro de ácido añadido (concentración por mol de TMC)	Caudal de permeación de membrana (m ³ /m ² /d)	Relación de retirada de sal (%)	Relación de retirada de boro (%)	Coefficiente de transmisión de TDS (x 10 ⁻⁸ m/s)
Ej. 1	Compuesto 1 (20% en moles)	0,79	99,88	93,22	1,10
Ej. 2	Compuesto 2 (20% en moles)	0,35	99,94	96,72	0,25
Ej. 3	Compuesto 3 (20% en moles)	0,74	99,92	94,18	0,69
Ej. 4	Compuesto 4 (20% en moles)	0,97	99,89	92,32	1,20
Ej. 5	Compuesto 5 (20% en moles)	0,80	99,93	92,82	0,66

ES 2 396 510 T3

Ej. 6	Compuesto 6 (20% en moles)	0,60	99,88	94,95	0,82
Ej. 7	Compuesto 7 (20% en moles)	0,97	99,87	92,29	1,46
Ej. 8	Compuesto 8 (20% en moles)	0,24	99,79	97,59	0,58
Ej. 9	Compuesto 9 (20% en moles)	0,73	99,85	93,16	1,25
Ej. 10	Compuesto 10 (20% en moles)	0,66	99,91	94,85	0,68
Ej. 11	Compuesto 11 (20% en moles)	0,38	99,93	96,11	0,29
Ej. 12	Compuesto 12 (20% en moles)	0,96	99,86	92,76	1,55
Ej. 13	Compuesto 13 (20% en moles)	0,49	99,91	95,52	0,52
Ej. 14	Compuesto 14 (20% en moles)	0,41	99,92	95,13	0,41
Ej. Comp. 1	Nada	1,02	99,89	89,54	1,17
Ej. Comp. 2	Compuesto 15 (20% en moles)	1,22	99,90	90,61	1,48
Ej. Comp. 3	Compuesto 16 (20% en moles)	1,33	99,85	88,07	2,31
Ej. Comp. 4	Compuesto 17 (20% en moles)	0,93	99,88	89,69	1,32

Ejemplos 15 a 21

5 Cada una de las membranas semipermeables compuestas se produjo de la misma manera que en los Ejemplos 1 a 14 y en los Ejemplos de Comparación 1 a 4, excepto por el uso del cloruro de ácido en la solución de TMC al 0,15% en n-decano en la concentración descrita en la Tabla 3. Se evaluaron las membranas semipermeables compuestas, y los datos físicos de caudal de permeación de membrana, relación de retirada de sal, relación de retirada de boro, y coeficiente de transmisión de TDS se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

	Haluro de ácido añadido (concentración por mol de TMC)	Caudal de permeación de membrana (m ³ /m ² /d)	Relación de retirada sal (%)	Relación de retirada de boro (%)	Coefficiente de transmisión de TDS (x 10 ⁻⁸ m/s)
Ej. 15	Compuesto 8 (1% en moles)	0,85	99,90	92,99	1,02
Ej. 16	Compuesto 8 (3% en moles)	0,72	99,85	94,48	1,21
Ej. 17	Compuesto 2 (5% en moles)	0,86	99,94	93,20	0,64
Ej. 18	Compuesto 2 (10% en moles)	0,59	99,87	95,00	0,88
Ej. 19	Compuesto 2 (30% en moles)	0,13	99,13	96,05	1,32
Ej. 20	Compuesto 4 (50% en moles)	0,38	99,84	96,36	0,71
Ej. 21	Compuesto 7 (50% en moles)	0,45	99,93	95,51	0,37

Ejemplos 22 a 25

Se sumergió la misma película de sustrato poroso que en los Ejemplos 1 a 21 y en los Ejemplos de Comparación 1 a 4 en una solución acuosa al 3,4% de mPDA durante 2 minutos, a continuación se levantó gradualmente en dirección vertical, se expuso a una corriente de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para retirar de ese modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó a la misma una solución de TMC al 0,15% en n-decano de modo que se humedeciera completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se mantuvo verticalmente durante 1 minuto y se desecó. A continuación, se aplicó a la misma una solución en n-decano del cloruro de ácido de la Tabla 4 de modo que se humedeciera completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se mantuvo verticalmente durante 1 minuto y se desecó. A continuación, esta se secó en aire para retirar el disolvente decano, y a continuación se lavó con agua corriente para retirar los productos químicos remanentes en la película. A continuación, esta se lavó con agua caliente a 90 °C durante 2 minutos, y se sumergió en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para conseguir un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/l, durante 2 minutos, y a continuación en una solución acuosa que contenía 1,000 mg/l de hidrogenosulfito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente 95 °C durante 2 minutos.

Se evaluaron las membranas semipermeables compuestas obtenidas de esta manera, y el caudal de permeación de membrana, la relación de retirada de sal, la reacción de retirada de boro, y el coeficiente de transmisión de TDS se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Haluro de ácido añadido (concentración por mol de TMC)	Caudal de permeación de membrana (m ³ /m ² /d)	Relación de retirada sal (%)	Relación de retirada de boro (%)	Coefficiente de transmisión de TDS (x 10 ⁻⁸ m/s)
Ej. 22	Compuesto 2 (5% en moles)	1,00	99,90	91,17	1,14
Ej. 23	Compuesto 2 (20% en moles)	0,98	99,85	90,69	1,70
Ej. 24	Compuesto 2 (50% en moles)	0,85	99,89	91,22	1,10
Ej. 25	Compuesto 2 (100% en moles)	0,94	99,83	90,32	1,87

20 Ejemplo 26

Se llevaron a cabo la espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones mediante el método de rayo de positrones y la evaluación de la permeabilidad de la membrana para la membrana semipermeable compuesta producida en el Ejemplo 18. Los resultados se muestran en la Tabla 5 y en la Figura 2.

Ejemplo de Comparación 5

25 Se sumergió la misma película de sustrato poroso que en los Ejemplos 1 a 25 y en los Ejemplos de Comparación 1 a 4 en una solución acuosa al 3,4% de mPDA durante 2 minutos, a continuación se levantó gradualmente en dirección vertical, se expuso a una corriente de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para retirar de ese modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó a la misma una solución de TMC al 0,165% en n-decano de modo que se humedeciera completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se mantuvo verticalmente durante 1 minuto y se desecó. A continuación, esta se secó en aire para retirar el disolvente decano, y a continuación se lavó con agua corriente para retirar los productos químicos remanentes en la película. A continuación, esta se lavó con agua caliente a 90 °C durante 2 minutos, y se sumergió en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para conseguir un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/l, durante 2 minutos, y a continuación en una solución acuosa que contenía 1,000 mg/l de hidrogenosulfito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente a 95 °C durante 2 minutos.

Se llevaron a cabo la espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones y la evaluación de la permeabilidad de la membrana de las membranas semipermeables compuestas obtenidas de esta manera de la misma manera que en el Ejemplo 26 y los resultados se muestran en la Tabla 5 y en la Figura 2.

Ejemplo de Comparación 6

- Se sumergió la misma película de sustrato poroso que en los Ejemplos 1 a 25 y en los Ejemplos de Comparación 1 a 4 en una solución acuosa con un 0,55% de triaminobenceno, un 1,45% de mPDA y un 0,15% de etilendiamina durante 2 minutos, a continuación se levantó gradualmente en dirección vertical, se expuso a una corriente de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para retirar de ese modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó a la misma una solución de n-decano con un 0,0675% de TMC y un 0,0825% de cloruro de tereftaloilo de modo que se humedeciera completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se mantuvo verticalmente durante 1 minuto y se desecó. A continuación, esta se secó en aire para retirar el disolvente decano, se sumergió en una solución acuosa con un 1% de carbonato sódico y un 0,3% de dodecilsulfato sódico durante 5 minutos, y a continuación se lavó con agua corriente para retirar los productos químicos remanentes en la película. A continuación, esta se lavó con agua caliente a 70 °C durante 2 minutos, y se sumergió en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para conseguir un pH de 7 y una concentración de cloro de 500 mg/l, durante 2 minutos, y a continuación en una solución acuosa que contenía 1,000 mg/l de hidrogenosulfito sódico.
- Se llevaron a cabo la espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones y la evaluación de la permeabilidad de membrana de las membranas semipermeables compuestas obtenidas de esta manera de la misma manera que en el Ejemplo 26 y los resultados se muestran en la Tabla 5 y en la Figura 2.

Ejemplo de Comparación 7

- Se sumergió la misma película de sustrato poroso que en los Ejemplos 1 a 25 y en los Ejemplos de Comparación 1 a 4 en una solución acuosa con un 0,46% de triaminobenceno, un 1,2% de mPDA, un 0,12% de etilendiamina y un 1% de ε-caprolactama durante 2 minutos, a continuación se levantó gradualmente en dirección vertical, se expuso a una corriente de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para retirar de ese modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó a la misma una solución de TMC al 0,1% en n-decano de modo que se humedeciera completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se mantuvo verticalmente durante 1 minuto y se desecó. A continuación, esta se secó en aire para retirar el disolvente decano, se sumergió en una solución acuosa con un 1% de carbonato sódico y un 0,3% de dodecilsulfato sódico durante 5 minutos, y a continuación se lavó con agua corriente para retirar los productos químicos remanentes en la película. A continuación, esta se lavó con agua caliente a 70 °C durante 2 minutos, y se sumergió en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para conseguir un pH de 7 y una concentración de cloro de 500 mg/l, durante 2 minutos, y a continuación en una solución acuosa que contenía 1,000 mg/l de hidrogenosulfito sódico.
- Se llevaron a cabo la espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones y la evaluación de la permeabilidad de membrana de las membranas semipermeables compuestas obtenidas de esta manera de la misma manera que en el Ejemplo 26 y los resultados se muestran en la Tabla 5 y en la Figura 2.

Tabla 5

	Período de vida media (ns)	Radio medio R (nm)	Volumen medio de poro V (nm ³)	Intensidad relativa I (%)	Contenido de vacantes V x I (nm ³ %)	Caudal de permeación de membrana (m ³ /m ² /d)	Relación de retirada de sal (%)	Relación de retirada de boro (%)
Ej. 26	2,10	0,295	0,108	2,3	0,247	0,59	99,9	95,0
Ej. Comp. 5	2,47	0,325	0,144	2,2	0,316	0,68	99,9	92,1
Ej. Comp. 6	2,38	0,318	0,135	2,9	0,391	0,87	99,7	86,1
Ej. Comp. 7	1,99	0,285	0,097	4,8	0,465	0,96	99,1	72,9

Aplicabilidad industrial

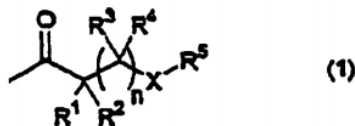
Como se ha descrito anteriormente, la membrana semipermeable compuesta de la presente invención consigue una elevada retirada de sal y una elevada transmisión de permeado, e incluso rechaza sustancias que no se disocian en

una región neutra, tales como boro. Por lo tanto, la membrana es apropiada para el tratamiento de agua de refrigeración en plantas de energía atómica, para el tratamiento de residuos de plantaciones, y para la producción de agua potable a partir de agua salobre de elevada concentración o agua de mar.

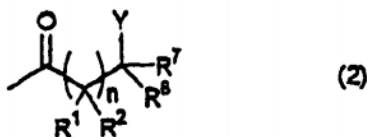
REIVINDICACIONES

1. Una membrana semipermeable compuesta, que comprende una capa funcional de separación que comprende poliamida formada sobre una película de sustrato poroso,

5 en la que un grupo acilo seleccionado entre las fórmulas (1) a (3) se une a través de un enlace covalente a una molécula de poliamida de la capa funcional de separación que comprende poliamida:



10 en la que n representa 0 ó 1; X representa O, S o NR⁶; R¹, R² y R⁶ representan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y al menos uno de R¹ y R² es un átomo de hidrógeno; R³ y R⁴ representan cada uno un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo aromático que puede tener un sustituyente(s) distinto de un grupo carboxilo; R⁵ representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo aromático que puede tener un sustituyente(s) distinto de un grupo carboxilo; y cualquier átomo de R¹, R³, R⁵ y R⁶ puede formar una estructura anular a través de un enlace covalente,



15 en la que c, R¹ y R² tienen los mismos significados que se ha definido anteriormente; Y representa un átomo de halógeno; R⁷ y R⁸ representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, o un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo aromático que puede tener un sustituyente(s) distinto de un grupo carboxilo; y los átomos de R¹ y R⁷ pueden formar una estructura anular a través de un enlace covalente, y

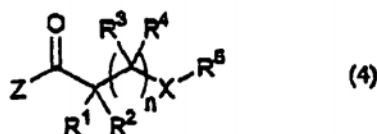


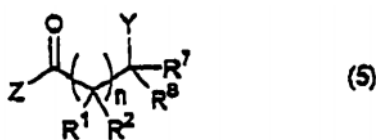
20 en la que R⁹ representa un grupo aromático anular de 5 miembros que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, tiene al menos dos átomos seleccionados entre un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno y un átomo de azufre en el anillo y puede tener un sustituyente(s) distinto de un grupo carboxilo.

2. La membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1,

25 en la que la capa funcional de separación que comprende poliamida tiene un radio medio de poro de 0,25 nm a 0,35 nm y un contenido de vacantes de 0,2 nm³% a 0,3 nm³%, medido mediante espectroscopía de vida media de aniquilación de positrones.

30 3. La membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa funcional de separación que comprende poliamida comprende poliamida reticulada formada por medio de policondensación interfacial al poner en contacto, sobre la película de sustrato poroso, una solución acuosa que comprende amina polifuncional, y una solución en un disolvente orgánico que comprende haluro de ácido polifuncional y un haluro de ácido seleccionado entre las siguientes fórmulas (4) a (6):





en las que n, X, Y y R¹ a R⁹ tienen los mismos significados que se han definido en la reivindicación 1 y Z representa un átomo de halógeno.

5 4. La membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa funcional de separación que comprende poliamida comprende poliamida reticulada formada por medio de policondensación interfacial al poner en contacto, sobre la película de sustrato poroso, una solución acuosa que comprende amina polifuncional, una solución de un disolvente orgánico que comprende haluro de ácido polifuncional, y una solución de un disolvente orgánico que comprende un haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas (4) a (6) de la reivindicación 3.

10 5. La membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas (4) a (6) es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de metoxiacetilo, cloruro de etoxiacetilo, cloruro de feniloxiacetilo, cloruro de 2-metilfeniloxiacetilo, cloruro de 2-etilfeniloxiacetilo, cloruro de (4-clorofenil)oxiacetilo, cloruro de (feniltio)acetilo, cloruro de benciloxiacetilo, cloruro de 2-fluoropropionilo, cloruro de 2-cloropropionilo, cloruro de 2-bromopropionilo, cloruro de heptafluorobutirilo, cloruro de acetoxiacetilo, cloruro de trifluoroacetilo, cloruro de tricloroacetilo, cloruro de (-)-mentiloxiacetilo, y cloruro de isoxazol-5-carbonilo.

15 6. La membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas (4) a (6) es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en cloruro de metoxiacetilo, cloruro de etoxiacetilo, cloruro de feniloxiacetilo, cloruro de 2-metilfeniloxiacetilo, cloruro de 2-etilfeniloxiacetilo, cloruro de (4-clorofenil)oxiacetilo, cloruro de (feniltio)acetilo, cloruro de benciloxiacetilo, cloruro de 2-fluoropropionilo, cloruro de 2-cloropropionilo, cloruro de 2-bromopropionilo, cloruro de heptafluorobutirilo, cloruro de acetoxiacetilo, cloruro de trifluoroacetilo, cloruro de tricloroacetilo, cloruro de (-)-mentiloxiacetilo, y cloruro de isoxazol-5-carbonilo.

20 7. La membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1, que satisface la siguiente relación cuando se permea agua de mar a 25 °C que tiene un pH de 6,5, una concentración de boro de 5 ppm y una concentración de TDS de un 3,5% en peso a una presión de operación de 5,5 MPa:

$$\text{Relación de retirada de boro (\%)} \geq 96 - 4 \times \text{caudal de permeación de membrana (m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{día)}.$$

30 8. La membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un caudal de permeación de membrana de 0,5 m³/m²·día o superior y una relación de retirada de boro de un 94% o superior, cuando se permea agua de mar a 25 °C que tiene un pH de 6,5, una concentración de boro de 5 ppm y una concentración de TDS de un 3,5% en peso a una presión de operación de 5,5 MPa.

35 9. La membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un coeficiente de transmisión de TDS de 0,1 x 10⁻⁸ m/s a 3 x 10⁻⁸ m/s, cuando se permea agua de mar a 25 °C que tiene un pH de 6,5, una concentración de boro de 5 ppm y una concentración de TDS de un 3,5% en peso a una presión de operación de 5,5 MPa.

10. Un proceso para la producción de la membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

40 poner en contacto una solución acuosa que comprende amina polifuncional que tiene al menos dos grupos amino primario y/o secundario, con una película de sustrato poroso,

poner en contacto una solución de un disolvente orgánico no miscible en agua que comprende haluro de ácido polifuncional que tiene al menos dos grupos haluro de ácido para formar de esta manera, sobre la película de sustrato poroso, una capa funcional de separación que comprende poliamida reticulada por medio de policondensación interfacial, y

45 poner en contacto una solución de un disolvente orgánico que comprende el haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas (4) a (6) de la reivindicación 3 en una cantidad de un 5% en moles o superior por haluro de ácido polifuncional con la capa funcional de separación.

11. Un proceso para la producción de la membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

poner en contacto una solución acuosa que comprende amina polifuncional que tiene al menos dos grupos amino primario y/o secundario, con una película de sustrato poroso,

5 poner en contacto una solución de un disolvente orgánico no miscible en agua que comprende haluro de ácido polifuncional que tiene al menos dos grupos haluro de ácido y el haluro de ácido seleccionado entre las fórmulas (4) a (6) de la reivindicación 3 en una cantidad de un 1 a un 50% en moles por haluro de ácido polifuncional para formar de esta manera, sobre la película de sustrato poroso, una capa funcional de separación que comprende poliamida reticulada por medio de policondensación interfacial.

10 12. Un elemento de membrana semipermeable compuesta que comprende la membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1.

13. Un equipo de separación de fluidos que comprende el elemento de membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 12.

15 14. Un método para el tratamiento de agua, que comprende el uso de la membrana semipermeable compuesta de acuerdo con la reivindicación 1.

FIGURA 1

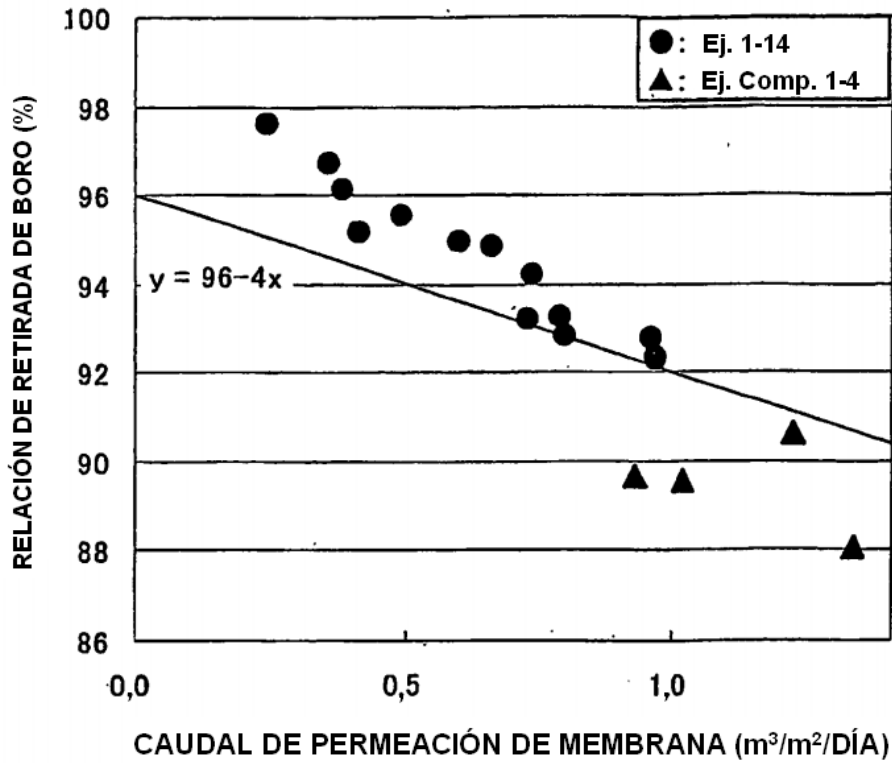


FIGURA 2

