

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 073**

51 Int. Cl.:

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 293/00 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2009 E 09804553 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.10.2012 EP 2313184**

54 Título: **Membranas de poliamida en película delgada funcionalizadas**

30 Prioridad:

05.08.2008 EP 08161828

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

04.03.2013

73 Titular/es:

**POLYMERS CRC LIMITED (100.0%)
8 Redwood Drive
Notting Hill, VIC 3168, AU**

72 Inventor/es:

**STENZEL, MARTINA H.;
GODOY-LOPEZ, RICARDO;
HARRISSON, SIMON y
RIZZARDO, EZIO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 397 073 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

Membranas de poliamida en película delgada funcionalizadas

La presente invención se relaciona con un método para preparar membranas de poliamida compuestas de película delgada (TFC) funcionalizadas con RAFT, ATRP o NMRP sobre un sustrato microporoso. Un aspecto adicional de la invención es la modificación subsecuente de la membrana de poliamida compuesta de película delgada por polimerización controlada por radicales libres (CFRP) para producir membranas que tienen nuevas propiedades químicas y físicas, por ejemplo, propiedades antifetidez y/o antibacterianas. Aspectos adicionales de la invención son las membranas de poliamida (TFC) compuestas con película delgada funcionalizada sobre el sustrato microporoso mismo y las membranas modificadas mediante el uso de polimerización por radicales libres.

Bajo el término RAFT se entiende una polimerización por transferencia de cadena con fragmentación de adición reversible (RAFT) la cual es una técnica de polimerización controlada por radicales libres bien conocida y descrita por ejemplo en WO 98/01478, WO98/58974, WO 99/31144, WO 99/05099, WO 02/094887, WO 02/26836, WO 01/42312, WO 00/75207, y WO 99/35177.

Bajo el término ATRP se entiende una polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP). Este tipo de polimerización controlada por radicales libres se describe, por ejemplo, en WO 96/30421.

Bajo el término NMRP se entiende polimerización por radicales mediada por nitroxilo, un proceso de polimerización por radicales libres por crecimiento controlado o "vivo" de cadenas poliméricas, el cual produce homopolímeros y copolímeros oligoméricos, incluyendo copolímeros de bloque e injerto. En la US 4,581,429 se divulga el uso de iniciadores de la fórmula parcial $R'R''NO\cdot X$. En el proceso de polimerización se generan las especies de radicales libres $R'R''NO\cdot$ y $\cdot X$. El $\cdot X$ es un grupo de radicales libres, por ejemplo, un radical tert-butilo o cianoisopropilo, capaz de polimerizar unidades monoméricas que contienen grupos etileno.

Una variación del proceso anterior se divulga en US 5,322,912 en donde se describe el uso combinado de un iniciador de radicales libres y un agente de radicales libres estable de la estructura básica $R'R''NO\cdot$ para la síntesis de homopolímeros y copolímeros de bloque.

La polimerización en interfases es la copolimerización de dos monómeros reactivos disueltos en dos soluciones inmiscibles respectivamente. Los monómeros pueden encontrarse y reaccionar solamente en la interfase de las solución cuando dos soluciones están contenidas en una cámara de reacción. A medida que la reacción continúa, se forma película de polímero en la interfase. La película usualmente es muy delgada porque el polímero interfases en crecimiento se comporta como una barrera para la difusión de los dos monómeros, y la polimerización se nivela en un espesor límite, típicamente del orden de un micrómetro o menos. Para proveer durabilidad a las películas frágiles, la polimerización en interfases se lleva a cabo frecuentemente en la superficie de un sustrato microporoso, en cuyo caso el resultado es llamado una membrana compuesta en película delgada. Esto es descrito por ejemplo por Wamser et al., J. Am. Chem. Soc. 111, 1989, 8485-8491.

La expansión mundial actual y las aplicaciones diversas de la tecnología de ósmosis reversa (RO) ha resultado de la introducción de las membranas compuestas en película delgada (TFC) por polimerización en interfases. Las membranas TFC más comerciales son poliamidas aromáticas o sus derivados. Es bien conocido que las membranas compuestas de poliamidas aromáticas tienen excelente rechazo a las sales y flujo de agua, y son aplicables en un amplio rango de aplicaciones de purificación de agua.

Sin embargo, el fetidez es actualmente uno de los problemas principales remanentes para las membranas RO de poliamida aromática. El fetidez causa deterioro del rendimiento de la membrana y acorta la vida de la membrana, limitando aplicaciones posteriores de la tecnología de membrana RO. Por lo tanto es deseable mejorar las propiedades de superficie de las membranas RO sin perturbar sus características de transporte con el fin de potenciar su resistencia al fetidez. Obviamente hay una necesidad de un proceso que permita la modificación de la superficie de las membranas de poliamida TFC para superar estos problemas.

Sorprendentemente se ha encontrado que las membranas de poliamida TFC funcionalizadas con RAFT/ATRP/NMRP pueden ser preparadas por reacción en interfases de una poliamida aromática y una mezcla de un haluro de ácido aromático y un haluro de ácido funcional con RAFT o funcional con ATRP o una alcóxiamina con funcionalidad epoxi (NMRP) sobre un sustrato microporoso. Estas membranas de poliamida TFC funcionalizadas con RAFT/ATRP/NMRP pueden utilizarse para la polimerización por radicales controlada de monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados para mejorar o modificar las propiedades químicas o físicas sobre la superficie de la membrana, lo cual puede ser adecuado, por ejemplo, para preparar membranas que tienen nuevas propiedades antifetidez y/o antibacterianas.

La presente invención provee un método para preparar membranas de poliamida TFC funcionalizadas con RAFT, ATRP o NMRP por polimerización por condensación sobre un sustrato microporoso.

Como se mencionó anteriormente, es mandatorio que la etapa de modificación subsecuente se lleve a cabo mediante polimerización por radicales libres controlada (CFRP) donde los sitios funcionalizados sirven como puntos de partida para el crecimiento de la cadena.

5 Un aspecto de la invención es un método para la preparación de una membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada sobre un sustrato microporoso que comprende llevar a cabo sobre el sustrato poroso una reacción de policondensación de

a) una amina aromática con al menos dos funcionalidades amina; con un haluro de acilo aromático con al menos tres grupos -C(O)Cl, en presencia de

b1) un agente de control para la transferencia de cadena de fragmentación por adición de radicales (RAFT) o

10 b2) un agente de control de polimerización de radicales por transferencia de átomos (ATRP) o

b3) un agente de control de polimerización por radicales mediada por nitróxido (NMRP) que tiene una funcionalidad glicidilo.

15 Se prefiere un método para la preparación de una membrana compuesta en película delgada funcionalizada como se definió anteriormente que consiste de una capa de poliamida continua sobre un sustrato microporoso que comprende llevar a cabo sobre el sustrato poroso una reacción de policondensación de

a) una amina aromática con al menos dos funcionalidades amina; con un haluro de acilo aromático con al menos tres grupos -C(O)Cl; y

b1) un agente de control de transferencia de cadena por fragmentación de adición de radicales (RAFT) que tiene una funcionalidad haluro de acilo,

20 b2) un agente de control de polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) que tiene una funcionalidad haluro de acilo, o

b3) un agente de control de polimerización por radicales mediada por nitróxido (NMRP) que tiene una funcionalidad glicidilo.

25 Preferiblemente, el compuesto amina aromático es de bajo peso molecular y soluble en agua. El grupo funcional amina es preferiblemente primario más que secundario y menor (en número) que la funcionalidad del compuesto de haluro de acilo. Preferiblemente el compuesto de haluro de acilo aromático tiene al menos tres o más funcionalidades cloruro de acilo y debe ser soluble en un solvente no polar.

30 Un solvente no polar es un solvente que es considerablemente menos polar que los solventes polares típicos, tales como agua, alcoholes C₁-C₃, amoníaco y similares y por ejemplo menos de 5 por ciento soluble en agua a 20°C. Ejemplos típicos son hidrocarburos alifáticos C₁-C₁₂ tales como pentano, hexanos, heptanos, octanos; cicloalcanos, por ejemplo ciclohexano.

El término "polímero" tal como se utiliza aquí incluye oligómeros y polímeros con (unidades)_n. El límite superior de un "n" estará definido por las características particulares de la cadena polimérica.

35 El sustrato poroso comprende material polimérico que contiene tamaños de poro que son suficientes para permitir el paso de permeados pero que no son lo suficientemente grandes como para interferir con el puentado sobre la película de poliamida TFC funcionalizada con RAFT/ATRP/NMRP. Típicamente el rango de tamaño de poro puede ser 0.01-5 micrómetros, preferiblemente 0.1-1 micrómetro, medido por SEM.

El sustrato poroso puede ser inorgánico u orgánico. Como materiales inorgánicos entran en consideración sílica porosa en la forma de películas delgadas, por ejemplo, zeolita.

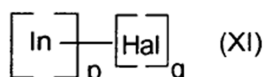
40 Como ya se mencionó anteriormente la polimerización por transferencia de cadena con fragmentación por adición reversible (RAFT) es una técnica de polimerización por radicales libres controlada bien conocida. En el proceso de polimerización por RAFT, se usan tiocompuestos específicos (agentes de control de RAFT) en conjunción con los iniciadores de radicales libres clásicos (tales como peróxidos o iniciadores azo) para dar como resultado un polímero con características vivas, esto es, un polímero con baja polidispersidad. Debido a las características vivas, el proceso de polimerización por RAFT también permite sintetizar estructuras de copolímeros de bloque definidas. Así el método descrito más arriba bajo b1) permite modificar la membrana TFC en una etapa posterior, partiendo de los sitios del agente de control de RAFT.

Se conocen diferentes clases de agentes de RAFT por parte de los experimentados en la técnica, siendo ejemplos di-tioésteres, tioxantogenatos o ditiocarbamatos.

Por ejemplo el agente de transferencia de cadena por fragmentación con adición reversible es un di-tioéster, por ejemplo, di-tiobencilbenzoato, tal como el descrito en WO98/01478.

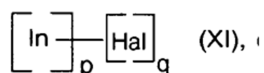
El polímero o copolímero también ser preparado de manera controlada por polimerización con radicales con transferencia de átomos (ATRP). Este tipo de polimerización está descrito, por ejemplo, en la WO 96/30421. La WO 96/30421 divulga un proceso de polimerización controlado o "vivo" de monómeros etilénicamente insaturados tales como estireno o (met) acrilatos empleando el método ATRP. De acuerdo con este método se emplean iniciadores que generan un átomo radical tal como $\bullet\text{Cl}$, en presencia de un sistema rédox de metales de transición de diferentes estados de oxidación, por ejemplo, Cu(I) y Cu(II), proveyendo una polimerización por radicales "viva" o controlada.

Un compuesto iniciador adecuado es de fórmula (XI),



con un átomo o grupo $\bullet\text{Hal}$ transferible por radicales tal como se describe en WO 96/30421 y WO 98/01480. Un átomo o grupo $\bullet\text{Hal}$ preferido transferible por radicales es $\bullet\text{Cl}$ o $\bullet\text{Br}$, el cual es escindido como radical desde la molécula iniciadora.

[In] representa el fragmento iniciador de la polimerización de un iniciador de polimerización de la fórmula (XI),



capaz de iniciar la polimerización de monómeros u oligómeros iniciador de polimerización que se selecciona del grupo consistente de haluros de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, haluros de aralquilo $\text{C}_6\text{-C}_{15}$, ésteres de α -haloalquilo $\text{C}_2\text{-C}_8$, cloruros de areno sulfonilo, haloalcanonitrilos, α -haloacrilatos y halolactonas, y p y q representan uno.

Iniciadores específicos se seleccionan del grupo consistente de α,α' -dicloro- o α,α' -dibromoxileno, p-toluenesulfonilcloruro (PTS), hexakis-(α -cloro- o α -bromometil)benceno, 2-cloro- o ácido 2-bromopropiónico, ácido 2-cloro- o 2-bromoisobutírico, 1-fenetilo cloruro o bromuro, metilo o etilo 2-cloro- o 2-bromopropionato, etil-2-bromo o etil-2-cloroisobutirato, cloro- o bromoacetronitrilo, 2-cloro- o 2-bromopropionitrilo, α -bromo-benzacetronitrilo y α -bromo- γ -butirolactona (= 2-bromo-dihidro-2(3H)-furanona).

El metal de transición en el catalizador complejo de metales de transición oxidable utilizado en el proceso de la invención está presente como un ion complejo oxidable en el estado de oxidación inferior de un sistema rédox. Ejemplos preferidos de tales sistemas rédox se seleccionan del grupo consistente de elementos del Grupo V(B), VI(B), VII(B), VIII, IB y IIB, tales como $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, Cu^0/Cu^+ , $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$, $\text{Ru}^{3+}/\text{Ru}^{4+}$, $\text{Os}^{2+}/\text{Os}^{3+}$, $\text{Vn}^+/\text{V}^{(n+1)+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Co}^+/\text{Co}^{2+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, Ni^0/Ni^+ , $\text{Ni}^+/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, $\text{Mn}^0/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ o $\text{Zn}^+/\text{Zn}^{2+}$.

Las cargas iónicas son contrabalanceadas por ligandos aniónicos conocidos comúnmente en la química de complejos de los metales de transición, tales iones hidruro (H^-) o aniones derivados de ácidos inorgánicos u orgánicos, siendo ejemplos haluros, por ejemplo, F^- , Cl^- , Br^- o I^- , complejos de fluoro del tipo BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- o AsF_6^- , aniones de ácidos oxigenados, alcoholatos o acetiluros o aniones de ciclopentadieno.

Aniones de ácidos oxigenados son, por ejemplo, sulfato, fosfato, perclorato, perbromato, peryodato, antimonato, arseniato, nitrato, carbonato, el anión de un ácido $\text{C}_1\text{-C}_8$ carboxílico, tal como formiato, acetato, propionato, butirato, benzoato, fenilacetato, mono, di o triclora o fluoroacetato, sulfonatos, por ejemplo metilsulfonato, etilsulfonato, propilsulfonato, butilsulfonato, trifluorometilsulfonato (triflato), fenilsulfonato o bencilsulfonato sustituido con alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_4$ o halo, especialmente fluoro, cloro o bromo, por ejemplo tosilato, mesilato, brosilato, p-metoxi o p-etoxifenilsulfonato, pentafluorofenilsulfonato o 2,4,6-trisopropilsulfonato, fosfonatos, por ejemplo metilfosfonato, etilfosfonato, propilfosfonato, butilfosfonato, fenilfosfonato, p-metilfenilfosfonato o bencilfosfonato, carboxilatos derivados de un ácido carboxílico $\text{C}_1\text{-C}_8$, por ejemplo, formiato, acetato, propionato, butirato, benzoato, fenilacetato, mono, di o triclora o fluoroacetato, y también alcoholatos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, tales como alcoholatos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ de cadena recta o ramificada, por ejemplo, metanolato o etanolato.

Ligandos aniónicos y neutros también pueden estar presentes hasta el número de coordinación preferido del catión complejo, especialmente cuatro, cinco o seis. Cargas negativas adicionales son contrabalanceadas por cationes, especialmente cationes monovalentes tales como Na^+ , K^+ , NH_4^+ o $(\text{C}_1\text{-C}_4 \text{ alquil})_4\text{N}^+$.

Ligandos neutros adecuados son ligandos neutros inorgánicos u orgánicos conocidos comúnmente en la química de complejos de los metales de transición. Se coordinan al ion metálico a través de un enlace tipo σ -, μ -, η - o cualquier combinación de los mismos hasta el número de coordinación preferido del catión complejo. Ligandos inorgánicos adecuados se seleccionan del grupo consistente de aquo (H_2O), amino, nitrógeno, monóxido de carbono y nitrosilo.

Ligandos orgánicos adecuados se seleccionan del grupo consistente de fosfinas, por ejemplo, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{P}$, $(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$ o $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$, di-, tri-, tetra- y hidroxiaminas, tales como etilendiamina, etilendiaminotetraacetato (EDTA), N,N-Dimetil-N',N'-bis(2-dimetilaminoetil)-etilendiamina (Me6TREN), catecol, N,N'-dimetil-1,2-bencenodiamina, 2-(metilamino)fenol, 3-(metilamino)-2-butanol o N,N'-bis(1,1-dimetiletil)-1,2-etanediamina, N,N,N',N',N"-pentametildietiltri-aminina (PMDETA), C_1 - C_8 -glicoles o glicéridos, e.g. etilen o propilén glicol o derivados de los mismos, por ejemplo, di, tri o tetraglima, o ligandos donantes de e- heterocíclicos monodentados o bidentados.

Ligandos de donantes de e- heterocíclicos se derivan, por ejemplo, de heteroarenos no sustituidos o sustituidos del grupo consistente de furano, tiofeno, pirrol, piridina, bis-piridina, picolilimina, g-piran, g-tiopirano, fenantrolina, pirimidina, bis-pirimidina, pirazina, indol, cumarona, tionafteno, carbazol, dibenzofurano, dibenzotiofeno, pirazol, imidazol, bencimidazol, oxazol, tiazol, bis-tiazol, isoxazol, isotiazol, quinolina, bis-quinolina, isoquinolina, bis-isoquinolina, acridina, cromeno, fenazina, fenoxazina, fenotiazina, triazina, tiantreno, purina, bis-imidazol y bis-oxazol.

El catalizador de complejos de metales de transición oxidable puede ser formado en una etapa de reacción preliminar separada a partir de sus ligandos o se forma preferiblemente in situ a partir de su sal del metal de transición, por ejemplo, Cu(I)Cl , el cual es convertido entonces en el compuesto complejo por adición de compuestos correspondientes a los ligandos presentes en el catalizador de complejo, por ejemplo, por la adición de etilendiamina, EDTA, Me₆TREN o PMDETA.

Preferiblemente el metal de transición oxidable en la sal del complejo del metal de transición está presente en un ion de complejo del metal de transición en el estado de oxidación más bajo de un sistema redox.

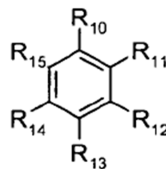
Más preferiblemente el ion del complejo del metal de transición es un ion del complejo Cu(I) en el sistema Cu(I)/Cu(II) .

Agentes de control de NMRP adecuados que tienen una funcionalidad glicidilo están, por ejemplo, descritos en WO 99/46261 o WO 02/48109.

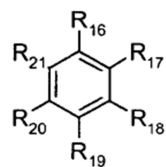
Los agentes de control de NMRP funcionalizados con glicidilo son útiles como iniciadores/reguladores para la polimerización por radicales libres controlada los cuales además tienen un grupo funcional altamente reactivo que permite reacciones análogas de polimerización o una reacción durante la policondensación de los polímeros de condensación.

Se prefiere un método en donde el sustrato poroso es un polímero seleccionado del grupo consistente de una polisulfona, policarbonato, polipropileno, poliamida y poliéter sulfona. En una realización específica el método para la preparación de una membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada sobre un sustrato poroso comprende llevar a cabo sobre el sustrato poroso una reacción de policondensación de

a) una amina aromática de fórmula (I)

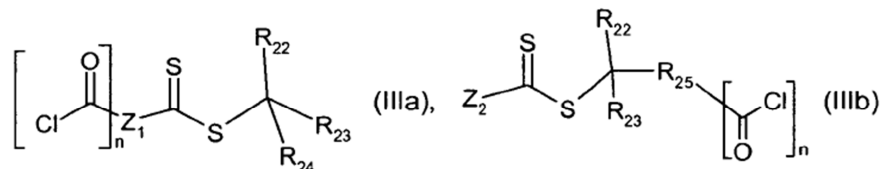


en donde al menos dos de R_{10} - R_{15} son $-\text{NH}_2$ y los otros son independientemente hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo; con un haluro de acilo aromático de fórmula (II)



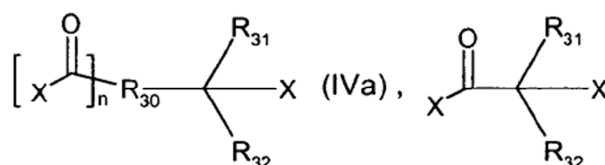
en donde al menos 3 de R_{16} - R_{21} son un grupo $-C(O)Cl$ y los otros son independientemente hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo; en la presencia de

b1) un agente de control de RAFT de fórmula (IIIa) o (IIIb)



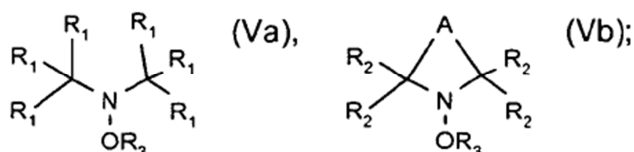
5 o

b2) un agente de control de ATRP de fórmula (IVa) o (IVb)



o

b3) un agente de control de NMRP de fórmula (Va) o (Vb)



10

en donde n es un número de 1 a 4;

en donde en la fórmula (IIIa) y (IIIb)

15

Z_1 en la fórmula (IIIa) es C_1 - C_{18} alquileo, C_3 - C_{18} alquileo el cual es interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o fenileno, todos los cuales pueden ser sustituidos por C_1 - C_4 alquilo, halógeno, ciano, C_1 - C_4 alcoxi o C_1 - C_4 alcoxycarbonilo;

20

Z_2 en la fórmula (IIIb) es hidrógeno, cloro, C_1 - C_{18} alquilo, fenilo, C_3 - C_7 cicloalquilo, C_3 - C_7 cicloalquileo, C_3 - C_7 heterocicloalquilo, C_3 - C_7 heterocicloalquileo, C_1 - C_{18} alquiltio, feniltio, C_7 - C_{12} fenilalquiltio, C_1 - C_{18} alcoxi, feniloxi, amino, C_1 - C_{18} alcoxycarbonilo, feniloxycarbonilo, carboxi, C_1 - C_{18} aciloxi, benzoiloxi, carbamoilo, ciano, C_2 - C_{18} -dialquilfosfonato, difenil-fosfonato, C_1 - C_{18} dialquil-fosfinato, difenil-fosfinato o una cadena polimérica que tiene un grado de número promedio de polimerización en el rango de 5 a 1000; grupos que pueden ser todos sustituidos por C_1 - C_4 alquilo, halógeno, ciano, C_1 - C_4 alcoxi o C_1 - C_4 alcoxycarbonilo;

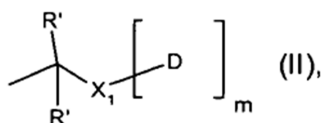
25

R_{22} , R_{23} y R_{24} son cada uno independientemente H, halógeno, C_1 - C_{20} alquilo, preferiblemente C_1 - C_{10} alquilo y más preferiblemente C_1 - C_6 alquilo, C_1 - C_8 cicloalquilo, una cadena polimérica que tiene un grado de número promedio de polimerización en el rango de 5 a 1000, $C(=Y)R_{101}$, $C(=Y)NR_{102}R_{103}$ donde Y puede ser NR_{104} o O, preferiblemente O, R_{101} es alquilo de desde 1 a 20 átomos de carbono, alcoxi de desde 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi o heterocicloxio, R_{102} y R_{103} son independientemente H o alquilo de desde 1 a 20 átomos de carbono, o R_{102} y R_{103} se unen entre sí para formar un grupo alquileo de desde 2 a 5 átomos de carbono, formando así un anillo de 3 a 6 miembros, y R_{104} es H, alquilo o arilo C_1 - C_{20} recto o ramificado; o

30

R_{22} , R_{23} y R_{24} son cada uno independientemente CN, C_2 - C_{20} alquileo o alquínilo, preferiblemente C_2 - C_4 alquileo o alquínilo, y más preferiblemente vinilo, oxiranilo, glicidilo, arilo, heterociclico, aralquiloalquileo arilo sustituido, donde alquilo está definido anteriormente, y alquileo es vinilo el cual puede ser sustituido con uno o dos grupos alquilo C_1 - C_4 y/o átomos de halógeno, preferiblemente cloro, C_1 - C_6 alquilo en el cual de uno a todos de los átomos de

- hidrógeno, preferiblemente uno, son reemplazados con halógeno, preferiblemente flúor, bromo o cloro, donde 1 o más átomos de halógeno son reemplazados, y preferiblemente flúor o bromo donde 1 átomo de halógeno es reemplazado y C₁-C₆ alquilo sustituido con desde 1 a 3 sustituyentes, preferiblemente 1 seleccionado del grupo consistente de C₁-C₄ alcoxi, arilo, heterociclilo, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃, oxiranilo y glicidilo; tal que no más de dos de R₂₂, R₂₃ y R₂₄ son H, preferiblemente no más de un R₂₂, R₂₃ y R₂₄ es H;
- 5 R₂₅ es C₁-C₁₈ alquileo, C₃-C₁₈ alquileo el cual es interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o fenileno, todos los cuales pueden ser sustituidos por C₁-C₄ alquilo, halógeno, ciano, C₁-C₄ alcoxi, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃ donde Y, R₁₀₁, R₁₀₂ y R₁₀₃ son como se define más arriba;
- en donde en la fórmula (IVa) y (IVb)
- 10 X es Cl, Br o I;
- R₃₀ es C₁-C₁₈ alquileo, C₃-C₁₈ alquileo el cual es interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o fenileno, todos los cuales pueden ser sustituidos por C₁-C₄ alquilo, halógeno, ciano, C₁-C₄ alcoxi, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃ donde Y, R₁₀₁, R₁₀₂ y R₁₀₃ son como se define más arriba;
- R₃, y R₃₂ tiene los mismos significados que R₂₂ y R₂₃;
- 15 en donde en la fórmula (Va) y (Vb)
- los R₁, son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, NO₂, ciano, -CONR₅R₆, -(R₉)COOR₄, -C(O)-R₇, -OR₈, -SR₈, -NHR₈, -N(R₈)₂, carbamoilo, di(C₁-C₁₈alquil)carbamoilo, -C(=NR₅)(NHR₆);
- unsubstituted C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alqueno, C₂-C₁₈alquino, C₇-C₉fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₂-C₁₂heterocicloalquilo;
- 20 o
- C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alqueno, C₂-C₁₈alquino, C₇-C₉fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₂-C₁₂heterocicloalquilo, los cuales son sustituidos por NO₂, halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino; o
- 25 fenilo, naftilo, los cuales son no sustituidos o sustituidos por C₁-C₄alquilo, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquiltio, halógeno, ciano, hidroxilo, carboxi, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino;
- R₄ es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, fenilo, un catión de metal alcalino o un catión tetraalquilamonio; R₅ y R₆ son hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alquilo el cual es sustituido por al menos un grupo hidroxilo o, tomados juntos, forman un puente C₂-C₁₂alquileo o un puente C₂-C₁₂-alquileo interrumpido por al menos un átomo de O y/o NR₈;
- R₇ es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o fenilo;
- 30 R₈ es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o C₂-C₁₈alquilo el cual es sustituido por al menos un grupo hidroxilo; R₉ es C₁-C₁₂alquileo o un enlace directo;
- o todos los R₁ forman juntos el residuo de un sistema de anillo cicloalifático policíclico o un sistema de anillo heterocicloalifático policíclico con al menos un átomo de nitrógeno di o trivalente;
- 35 los R₂ son independientemente uno de otro fenilo o C₁-C₆alquilo o dos junto con el átomo de carbono de enlace forman un grupo C₅-C₆cicloalquilo;
- A es un grupo divalente requerido para formar un anillo cíclico de 5, 6 o 7 miembros y
- R₃ es un radical de la fórmula (II)

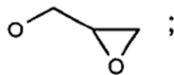


en donde

X1 es fenileno, naftileno o bifenileno, los cuales son no sustituidos o sustituidos por NO₂, halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino;

los R' son independientemente uno de otro H o CH₃;

D es un grupo



5

y

m es un número de 1 a 4.

Los radicales alquilo en los diversos sustituyentes puede ser lineales o ramificados. Ejemplos de alquilo que contienen 1 a 18 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, 2-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, t-octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo.

Los radicales alqueno en los diversos sustituyentes puede ser lineales o ramificados. Ejemplos de C₂-C₁₈alqueno son vinilo, alilo, 2-metilalilo, butenilo, hexenilo, undecenilo y octadecenilo. Alquenos preferidos son aquellos, en donde el átomo de carbono en la posición 1 es saturado y donde el doble enlace no es activado por sustituyentes como O, C=O, y similares.

Ejemplos de C₂-C₁₈alquino son etinilo, 2-butenilo, 3-hexinilo, 5-undecinilo, 6-octadecinilo. Los radicales alquino puede ser lineales o ramificados.

C₇-C₉fenilalquilo es por ejemplo bencilo, fenilpropilo, α,α-dimetilbencilo o α-metilbencilo.

C₇-C₁₂alquilfeniltio tiene sus preferencias y ejemplos en analogía.

C₃-C₁₂cicloalquilo el cual es no sustituido o sustituido por 1, 2 o 3 C₁-C₄alquilo es típicamente ciclopropilo, ciclopentilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo.

Alquilo sustituido por -OH es típicamente 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo o 2-hidroxibutilo.

C₁-C₁₈Alquilo sustituido por C₁-C₈alcoxi, preferiblemente por C₁-C₄alcoxi, en particular por metoxi o etoxi, es típicamente 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 3-metoxipropilo, 3-etoxipropilo, 3-butoxipropilo, 3-octoxipropilo y 4-metoxibutilo.

C₁-C₁₈Alquilo sustituido por di(C₁-C₄alquil)amino es preferiblemente e.g. dimetilamino, dietilamino, 2-dimetilaminoetilo, 2-dietilaminoetilo, 3-dimetilaminopropilo, 3-dietilaminopropilo, 3-dibutilaminopropilo y 4-dietilaminobutilo.

C₁-C₁₈Alquilo sustituido por C₁-C₄alquilamino es preferiblemente e.g. metilamino, etilamino, 2-metilaminoetilo, 2-etilaminoetilo, 3-metilaminopropilo, 3-etilaminopropilo, 3-butilaminopropilo y 4-etilaminobutilo.

C₁-C₈Alcoxi and, preferiblemente C₁-C₄alcoxi, son típicamente metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, pentoxi, isopentoxi, hexoxi, heptoxi o octoxi.

C₁-C₄Alquiltio es típicamente tiometilo, tioetilo, tiopropilo, tioisopropilo, tiobutilo y tioisobutilo.

C₃-C₁₂heterocicloalquilo y preferiblemente C₃-C₇heterocicloalquilo es típicamente oxirano, 1,4-dioxano, tetrahydrofurano, γ-butirolactona, ε-caprolactama, oxirano, aziridina, diaziridina, pirrol, pirrolidina, tiofeno, furano, pirazol, imidazol, oxazol, oxazolidina, tiazol, pirano, tiopiran, piperidina o morfolina.

Ejemplos de puentes C₁-C₁₂alquilenos, preferiblemente de puentes C₂-C₆alquilenos, son etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno.

Puentes C₂-C₁₂alquilenos interrumpidos por al menos un átomo de N o O, por ejemplo, -CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂-OCH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH-CH₂- o -CH₂-NH-CH₂-CH₂-O-CH₂-.

Fenilo sustituido por 1, 2 o 3 C₁-C₄alquilo o C₁-C₄alcoxi es típicamente metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, t-butilfenilo, di-t-butilfenilo, 3,5-di-t-butil-4-metilfenilo, metoxifenilo, etoxifenilo y butoxifenilo.

Ejemplos de sistemas de anillo policíclicos cicloalifáticos son adamantano, cubano, twistano, norbornano, biciclo[2.2.2]octano o biciclo[3.2.1]octano.

- 5 Un ejemplo de o un sistema de anillo heterocicloalifático policíclico es hexametilentetramina (urotropina).

Ejemplos para un grupo divalente A requeridos para formar un anillo cíclico de 5, 6 o 7 miembros son: C₂-C₄alquileo, C₂-C₄alqueniileo, C₂-C₄alquiniileo, grupos 1,2 fenileo que pueden ser no sustituidos o sustituidos por NO₂, halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxilo, carbonilo, C₁-C₁₈alcoxi, C₁-C₁₈ aciloxi, benzoiloxi, C₁-C₁₈alquiltio, C₁-C₁₈alquilamino o di(C₁-C₁₈alquil)amino o fenilo.

- 10 Cuando A tiene el significado de C₂-C₄alquileo o C₂-C₄alqueniileo, estos grupos pueden ser interrumpidos por un átomo de O o N.

Puentes C₂-C₄alquileo interrumpidos por al menos un átomo de N o O, por ejemplo, -CH₂-O-CH₂-CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -OCH₂-CH₂-, -O-CH₂-O-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-CH₂-, -NH-CH₂-CH₂-, -NH-CH₂-NH-CH₂-, -O-CH₂- o -CH₂-O-C(O)-.

- 15 Ejemplos de un ácido monocarboxílico que tiene hasta 18 átomos de carbono son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, los isómeros de ácido valérico, ácido metil etil acético, ácido trimetil acético, ácido caprónico, ácido láurico o ácido esteárico. Ejemplos de ácidos alifáticos insaturados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido linólico y ácido oleico.

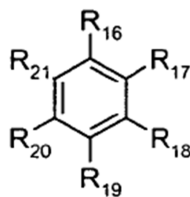
- 20 Ejemplos típicos de ácido cicloalifático carboxílico son ácido ciclohexano carboxílico o ácido ciclopentano carboxílico.

Ejemplos de ácido carboxílico aromático son ácido benzoico, ácido salicílico o ácido cinámico.

Los átomos de C a los cuales los sustituyentes R₁ están enlazados preferiblemente un átomo de C secundario o terciario más preferiblemente es un átomo de C.

- 25 En una realización específica adicional en la amina aromática de fórmula (I) dos de R₁₀ - R₁₅ son -NH₂ en posición orto o para y los otros son independientemente hidrógeno o C₁-C₄alquilo;

en el haluro de acilo aromática de fórmula (II)



3 de R₁₆ -R₂₁ son un grupo -C(O)Cl

y los otros son independientemente hidrógeno o C₁-C₄alquilo;

- 30 n es un número de 1 a 3;

en donde en la fórmula (IIIa) y (IIIb)

Z₁ en la fórmula (IIIa) es C₁-C₁₈alquileo o fenileo;

R₂₂ en la fórmula (IIIa) es un grupo homolítico saliente seleccionado del grupo consistente de C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alqueniileo, C₂-C₁₈alquiniileo;

- 35 Z₂ en la fórmula (IIIb) es hidrógeno, cloro, C₁-C₁₈alquilo, fenilo, C₁-C₁₈alquiltio, feniltio, C₇-C₁₂fenilalquiltio;

R₂₃ en la fórmula (IIIb) es C₁-C₁₈alquileo o fenileo;

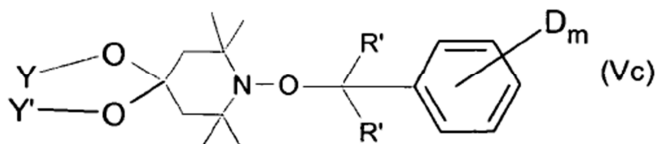
en donde en la fórmula (IVa) y (IVb)

X es Cl, Br o I;

R₃₀ es C₁-C₁₈alquileo o fenileo;

R₃₁ y R₃₂ son independientemente hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, C₃-C₈cicloalquilo, C₃-C₈cicloalqueno o fenilo;

en donde el agente de control de NMRP de fórmula (Vb) es de fórmula (Vc)



5

en donde

D es un grupo

R' es H o CH₃;

m es 1, 2 o 3;

10 Y y Y' son independientemente C₁-C₁₂alquilo, C₃-C₁₂alqueno, C₃-C₁₂alquino, C₅-C₈cicloalquilo, fenilo, naftilo, C₇-C₉fenilalquilo; o

Y y Y' juntos forman uno de los grupos bivalentes -C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, CH(R'₁)-CH₂-C(R'₂)(R'₃)-, -CH(R'₂)-CH₂-C(R'₁)(R'₃)-, -CH₂-C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, o-fenileno, 1,2-ciclohexilideno,

-CH₂-CH=CH-CH₂- o



15

en donde

R'₁ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, COOH, COO-(C₁-C₁₂)alquilo o CH₂OR'₄;

R'₂ y R'₃ son independientemente hidrógeno, metilo etilo, COOH o COO-(C₁-C₁₂)alquilo;

20 R'₄ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, bencilo, o un residuo acilo monovalente derivado de un ácido monocarboxílico alifático, cicloalifático o aromático que tiene hasta 18 átomos de carbono.

Preferiblemente Y y Y' juntos forman uno de los grupos bivalentes -C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, CH(R'₁)-CH₂-C(R'₂)(R'₃)-, -CH(R'₂)-CH₂-C(R'₁)(R'₃)-, -CH₂-C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, o-fenileno, 1,2-ciclohexilideno, -CH₂-CH=CH-CH₂- o



en donde

25 R'₁ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, COOH, COO-(C₁-C₁₂)alquilo o CH₂OR'₄;

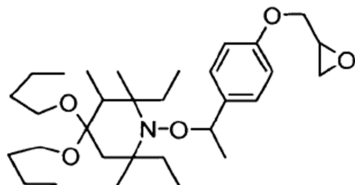
R'₂ y R'₃ son independientemente hidrógeno, metilo etilo, COOH o COO-(C₁-C₁₂)alquilo;

R'₄ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, bencilo, o un residuo acilo monovalente derivado de un ácido monocarboxílico alifático, cicloalifático o aromático que tiene hasta 18 átomos de carbono.

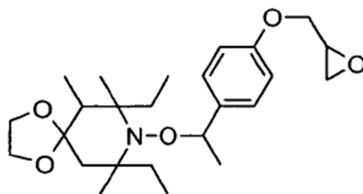
30 Se listan más abajo agentes de control de NMRP individuales. Los compuestos son conocidos y pueden prepararse como se describe en WO 02/48109 o WO 99/46261.

Se prefieren particularmente los siguientes compuestos:

4,4-Dibutoxi-2,6-dietil-2,3,6-trimetil-1-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-piperidina

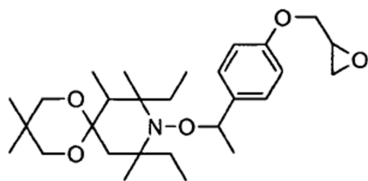


7,9-Dietil-6,7,9-trimetil-8-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,4-dioxa-8-azaspiro[4.5]decano

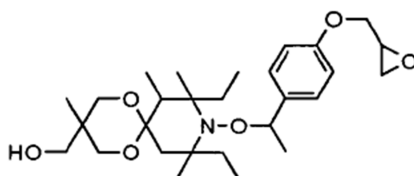


5

8,10-Dietil-3,3,7,8,10-pentametil-9-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,5-dioxa-9-aza-spiro[5.5]undecano

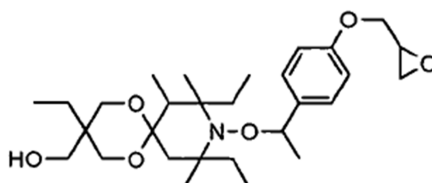


{8,10-Dietil-3,7,8,10-tetrametil-9-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-3-il}-metanol

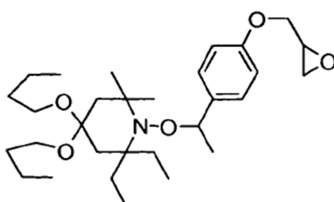


10

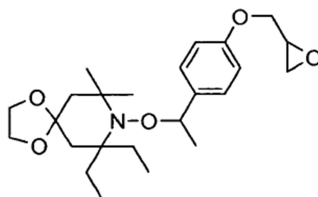
{3,8,10-Trietil-7,8,10-trimetil-9-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-3-il}-metanol



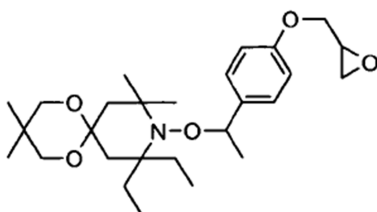
4,4-Dibutoxi-2,2-dietil-6,6-dimetil-1-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-piperidina



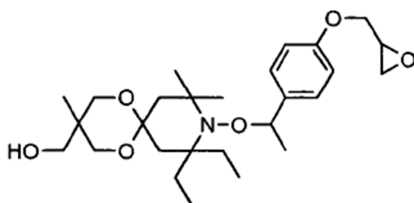
7,7-Dietil-9,9-dimetil-8-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,4-dioxa-8-azaspiro[4.5]decano



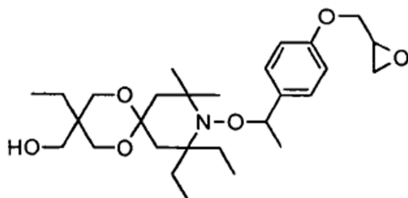
8,8-Dietil-3,3,10,10-tetrametil-9-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undecano



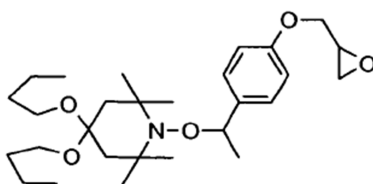
5 {8,8-Dietil-3,10,10-trimetil-9-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-3-il}metanol



{3,8,8-Trietil-10,10-dimetil-9-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undec-3-il}-metanol

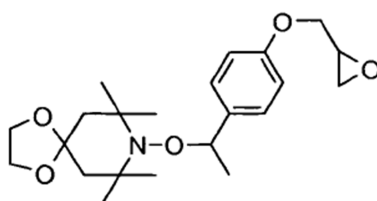


4,4-Dibutoxi-2,2,6,6-tetrametil-1-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-piperidina

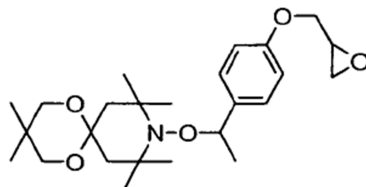


10

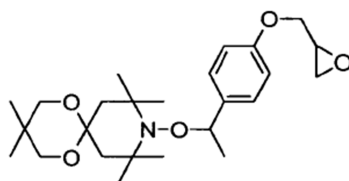
7,7,9,9-Tetrametil-8-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,4-dioxa-8-azaspiro[4.5]decano



3,3,8,8,10,10-Hexametil-9-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,5-dioxa-9-azaspiro[5.5]undecano



El más preferido es 3,3,8,8,10,10-Hexametil-9-[1-(4-oxiranilmetoxi-fenil)-etoxi]-1,5-dioxa-9-aza-spiro[5.5]undecano



- 5 La policondensación puede llevarse a cabo en cualquier solvente conveniente, el cual no interactúa con los reactivos. Una manera conveniente de llevar a cabo la reacción de policondensación y de preparar la membrana de poliamida funcionalizada con RAFT/ATRP/NMRP es mediante:

- a) la preparación de una solución acuosa que contiene la poliamina aromática;
- 10 b) la preparación de una solución orgánica que contiene una mezcla de un haluro de poliacilo aromático y el cloruro de ácido CTA de RAFT o el haluro de ácido iniciador de ATRP o el iniciador de NMRP epoxifuncional disuelto en un "solvente no polar";
- c) sumergir el sustrato microporoso en la solución acuosa que contiene la poliamina aromática;
- d) verter la solución aromática (haluro de poliacilo aromático + cloruro de ácido CTA de RAFT, haluro de ácido iniciador de ATRP o iniciador de NMRP epoxifuncional sobre la superficie microporosa sumergida;
- 15 e) permitir la reacción en la interfase entre las soluciones, a temperatura ambiente durante 10 segundos.

La cantidad de agente de control de RAFT, el agente de control de ATRP o el agente de control de NMRP que tiene una funcionalidad de glicidilo, es típicamente de 0.01% a 5% en peso con base en el peso de la amina aromática y el haluro de acilo aromático.

- 20 Típicamente, la relación de peso entre el haluro de acilo aromático con al menos 3 grupos -C(O)Cl; y el agente de control de RAFT, el agente de control de ATRP o el agente de control de NMRP que tiene una funcionalidad glicidilo va de 50:1 a 1:5.

La reacción de policondesación, se lleva a cabo, por ejemplo, a una temperatura desde 5°C a 40°C, preferiblemente a una temperatura entre 15°C y 25°C a presión normal. El tiempo de reacción puede variar en un amplio rango, típicamente entre 1 segundo y 60 minutos, preferiblemente entre 1 segundo y 60 segundos.

- 25 La película obtenida debe ser secada con un flujo de aire caliente o bajo condiciones ambientales y lavada tres veces con agua destilada para eliminar algunos productos secundarios formados por reacciones competidoras (aminólisis) y para eliminar reactivos en exceso.

El "solvente no polar" puede ser un líquido alifático tal como pentano, hexanos, heptanos, octanos; cicloalcanos tales como ciclohexano.

- 30 Se conocen principalmente métodos de preparación y uso de membranas compuestas en película delgada y, por ejemplo, están descritos por RJ Petersen en Journal of Membrane Science 83 (1993) 81-150.

Otro aspecto de la invención es un método para la modificación de una membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada sobre un sustrato poroso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende polimerizar un monómero etilénicamente insaturado en presencia de una fuente de radicales libres y la membrana

de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada, dando como resultado la formación de cadenas poliméricas que están enlazadas covalentemente a la membrana compuesta en película delgada.

- 5 Las preferencias y definiciones para la amina aromática con al menos dos funcionalidades amina, el haluro de acilo aromático con al menos 3 grupos -C(O)Cl, el agente de control de RAFT, el agente de control de ATRP y el agente de control de NMRP que tiene una funcionalidad glicídilo han sido descritas anteriormente y se aplican igualmente a los demás aspectos de la invención.

- 10 La fuente radicales iniciadores puede ser cualquier método adecuado para generar radicales libres tales como la escisión homolítica inducida térmicamente de un compuesto adecuado como iniciadores térmicos tales como peróxidos y compuestos azo; la generación espontánea de monómero (por ejemplo, estireno), sistemas de iniciación fotoquímicos o radiación de alta energía tal como un haz de electrones, radiación X, UV o gamma. El iniciador debe tener la solubilidad requerida en el medio de reacción o mezcla de monómeros.

Típicamente, la fuente de radicales libres es luz UV junto con un fotoiniciador, radiación γ , radiación de un haz de electrones, un par rédox o calor junto con un iniciador térmico.

- 15 La fuente de radicales libres, esto es, el iniciador de radicales térmico es preferiblemente un compuesto azo, un peróxido, peréster o un hidroperóxido.

- 20 Fuentes de radicales específicas preferidas son 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis(1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis(isobutiramida) dihidrato, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, dimetil-2,2'-azobisisobutirato, 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 2,2'-azobis (N,N'-dimetilenisobutiramidina), base libre o hidrocloreuro, 2,2'-azobis(2-amidinopropano), base libre o hidrocloreuro, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida} o 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida; acetilo ciclohexano sulfonilo peróxido, diisopropilo peroxi dicarbonato, t-amilo perneodecanoato, t-butilo perneodecanoato, t-butilo perpivalato, t-amylperpivalato, bis(2,4-diclorobenzoil)peróxido, diisononanoilo peróxido, didecanoilo peróxido, dioctanoilo peróxido, dilauroilo peróxido, bis (2-metilbenzoil) peróxido, ácido disuccínico peróxido, diacetilo peróxido, dibenzoilo peróxido, t-butilo per 2-etilhexanoato, bis-(4-clorobenzoil)-peróxido, t-butilo perisobutirato, t-butilo permaleinato, 1,1-bis(t-butilperoxi)3,5,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi) ciclohexano, t-butilo peroxi isopropilo carbonato, t-butilo perisononaoato, 2,5-dimetilhexano 2,5-dibenzoato, t-butilo peracetato, t-amilo perbenzoato, t-butilo perbenzoato, 2,2-bis (t-butilperoxi) butano, 2,2 bis (t-butilperoxi) propano, dicumilo peróxido, 2,5-dimetilhexano-2,5-di-t-butilperóxido, 3-t-butilperoxi 3-fenilftalide, di-t-amilo peróxido, α,α' -bis(t-butilperoxi isopropil) benceno, 3,5-bis (t-butilperoxi)3,5-dimetilo 1,2-dioxolano, di-t-butilo peróxido, 2,5-dimetilhexyne-2,5-di-t-butilperóxido, 3,3,6,6,9,9-hexametilo 1,2,4,5-tetraoxa ciclononano, p-metano hidroperóxido, pinano hidroperóxido, diisopropilbenceno mono- α -hidroperóxido, cumeno hidroperóxido o t-butilo hidroperóxido.

- 35 La fuente de radicales está presente preferiblemente en una cantidad de 0.01% molar a 30% molar, más preferida en una cantidad de 0.1% molar a 20% molar y la más preferida en una cantidad de 0.5% molar a 10% molar con base en el monómero o mezcla de monómeros.

También es posible utilizar mezclas de monómeros. Cuando se utilizan mezclas de monómero, la cantidad molar se calcula con base en el peso molecular promedio de los monómeros.

- 40 La temperatura a la cual la polimerización por radicales se lleva a cabo típicamente depende del origen de los sitios reactivos de la membrana y la fuente de radicales libres. Cuando los sitios reactivos de RAFT o ATRP son los puntos de partida para la polimerización, se aplica una temperatura de reacción típica entre 5°C y 40°C, en particular cuando se utiliza radiación de rayos X, rayos γ o UV. Cuando los sitios reactivos de NMRP son los puntos de partida para la polimerización por radicales la temperatura puede variar entre 50°C y 150°C, en particular cuando se utilizan iniciadores térmicos.

- 45 El tiempo de reacción es por ejemplo de 10 minutos a 24 horas a presión ambiente.

Los monómeros adecuados para uso en la presente invención pueden ser solubles en agua o insolubles en agua. Los monómeros solubles en agua están contienen típicamente una sal de un grupo ácido carboxílico. Los monómeros insolubles en agua están típicamente libres de grupos ácido y fenólicos.

Átomos metálicos típicos son Na, K o Li.

- 50 Monómeros monoetilénicamente insaturados típicos, libres de ácido carboxílico y grupos fenólicos que son adecuados para esta invención incluyen los ésteres de alquilo de ácidos acrílico o metacrílico tales como metil acrilato, etil acrilato, butil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, butil metacrilato y isobutil metacrilato; los ésteres de hidroxialquilo de ácidos acrílico o metacrílico tales como hidroxietil acrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxietil metacrilato, e hidroxipropil metacrilato; acrilamida, metacrilamida, N-tertiary butilacrilamida, N-metilacrilamida, N,N-

dimetilacrilamida; acrilonitrilo, metacrilonitrilo, alil alcohol, dimetilaminoetil acrilato, dimetilaminoetil metacrilato, fosfoetil metacrilato, N-vinilpirrolidona, N-vinilformamida, N-vinilimidazol, vinilo acetato, dienos conjugados tales como butadieno o isopreno, estireno, sales del ácido estirensulfónico sales, sales de ácido vinilsulfónico y sales de ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-sulfónico y cloruro de acrililo.

- 5 Monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados preferidos son seleccionados del grupo consistente de estireno, estireno sustituido, dienos conjugados, acroleína, vinil acetato, anhídridos de ácido (alquil)acrílico, sales de ácidos (alquil)acrílicos, ésteres (alquil)acrílicos o (alquil)acrilamidas.

Monómeros etilénicamente insaturados particularmente preferidos son estireno, α -metil estireno, p-metil estireno, butadieno, metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, n-butil acrilato, tert.-butil acrilato y acrilonitrilo.

- 10 Acrilatos preferidos son metilacrilato, etilacrilato, butilacrilato, isobutilacrilato, tert. butilacrilato, hidroxietilacrilato, hidroxipropilacrilato, dimetilaminoetilacrilato, glicidilacrilatos, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato, hidroxietil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, dimetilaminoetil(met)acrilato, glicidil(met)acrilatos, acrilonitrilo, acrilamida o metacrilamida.

- 15 Ejemplos de C_8 - C_{16} fenólicos etilénicamente insaturados, que también pueden ser usados como comonómeros incluyen 4-hidroxi estireno, 4-hidroxi- α -metil estireno, y 2,6-ditert. butilo, 4-vinil fenol.

- 20 Otra clase de monómeros de ácido carboxílicos adecuados para uso como comonómeros de esta invención son las sales de metales alcalinos y amonio de ácidos dicarboxílicos C_4 - C_6 etilénicamente insaturados. Ejemplos adecuados incluyen ácido maleico, anhídrido maleico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido fumárico y ácido citracónico. El anhídrido maleico (y el ácido itacónico) son los monómeros preferidos de ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados.

Los monómeros de ácido adecuados para uso en esta invención están en la forma de sales de metales alcalinos o sales de amonio del ácido.

- 25 La composición polimerizable de la presente invención puede comprender adicionalmente un solvente seleccionado del grupo consistente de agua, alcoholes, ésteres, éteres, cetonas, amidas, sulfóxidos, hidrocarburos e hidrocarburos halogenados.

Por ejemplo la relación de peso de una membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada al monómero etilénicamente insaturado va de 10:1 a 1:10.

Puesto que la polimerización por radicales es una polimerización viva pueden utilizarse diferentes monómeros subsecuentemente para formar un copolímero de bloque creciente.

- 30 Pueden sintetizarse copolímeros aleatorios y estructuras copoliméricas reducidas también utilizando una mezcla de monómeros o agregando un segundo monómero antes de que el primero se consuma completamente.

El proceso puede llevarse a cabo en presencia de un solvente orgánico o en presencia de agua o en mezclas de solventes orgánicos y agua. Pueden estar presentes cosolventes adicionales o surfactantes, tales como glicoles o sales de amonio de ácidos grasos. Otros cosolventes adecuados se describen más adelante.

- 35 Los procesos preferidos usan agua como solvente.

Si se utilizan solventes orgánicos, solventes adecuados o mezclas de solventes son típicamente alcanos puros (hexano, heptano, octano, isooctano), hidrocarburos (benceno, tolueno, xileno), hidrocarburos halogenados (clorobenceno), alcoholes (metanol, etanol, etilenglicol, etilenglicol monometil éter), ésteres (acetato de etilo, acetato de propilo, butilo o hexilo) y éteres (dietilo éter, dibutil éter, etilén glicol dimetil éter), o mezclas de los mismos.

- 40 Las reacciones de polimerización acuosas pueden ser complementadas con un cosolvente miscible en agua o hidrofílico para ayudar a asegurar que la mezcla de reacción permanezca en una fase sencilla homogénea a lo largo de la conversión del monómero. Puede utilizarse cualquier cosolvente soluble en agua o miscible con agua, en tanto el medio solvente acuoso sea efectivo en proveer un sistema de solvente que evite la precipitación o separación de fase de los reactivos o productos poliméricos hasta que todas las reacciones de polimerización se hayan completado. Solventes de ejemplo útiles en la presente invención pueden seleccionarse del grupo consistente de alcoholes alifáticos. Los monómeros, polímeros, copolímeros y membranas de poliamida TFC funcionalizadas modificadas de la presente invención pueden ser separadas uno de otro o de la mezcla de polimerización lavando la membrana con el solvente adecuado. Después de que se completa la etapa de polimerización, la membrana de poliamida TFC funcionalizada modificada obtenida se aísla. La etapa de aislamiento del presente proceso se lleva a cabo por procedimientos conocidos, por ejemplo, por lavado de la membrana con un solvente adecuado y secado de la misma bajo vacío.
- 45
- 50

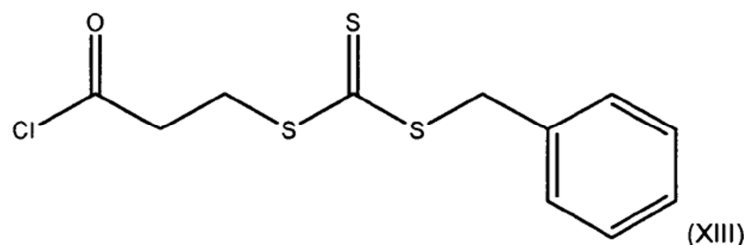
Los copolímeros de la presente invención pueden tener un número de peso molecular promedio de 1000 a 400000 g/mol, preferiblemente de 2000 a 250000 g/mol, y más preferiblemente de 2000 a 200000 g/mol. Cuando se producen en volumen, el número de peso molecular promedio puede ser hasta 500000 g/mol (con los mismos pesos mínimos mencionados anteriormente). El número de peso molecular promedio puede determinarse analizando el polímero no injertado formado durante la reacción. La caracterización puede ser por cromatografía de exclusión por tamaño (GPC), desorción de matriz asistida por láser/espectroscopía de masas con ionización (MALDI-MS) o, si el iniciador porta un grupo que puede ser distinguido fácilmente de los monómeros, por espectroscopia RMN u otros métodos convencionales.

Las membranas de poliamida TFC funcionalizadas modificadas preparadas por la presente invención pueden ser empleadas en procesos de purificación de agua, procesos de separación tales como la desalinización de agua o agua salada; otros tratamientos de agua tales como ablandamiento de aguas duras en los cuales se retiran las sales.

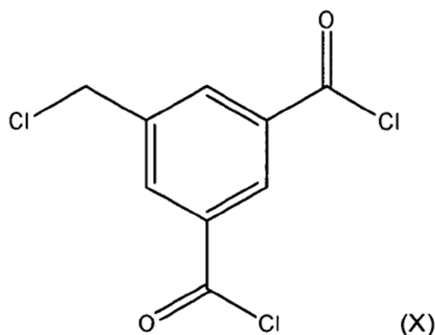
Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Materiales y métodos

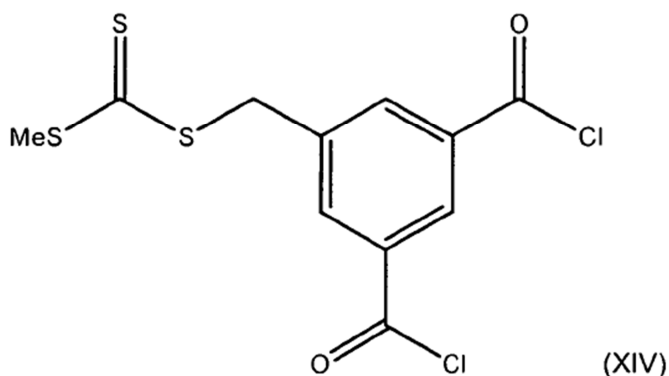
Se utilizan membranas de polisulfona microporosas tal como se reciben. Se utilizan productos químicos de grado reactivo tal como se reciben. El cloruro de ácido CTA de RAFT (XIII) se prepara de acuerdo con la bibliografía,



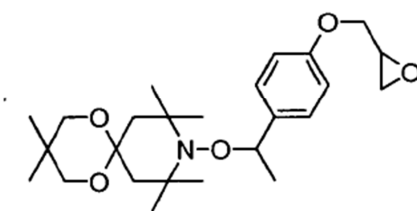
El dietil 5-hidroximetilisofthalato se prepara de acuerdo con el método de Leon et al. (J. W. Leon et al., J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 8847-8859). Este se usa para preparar el iniciador de cloruro de acilo de ATRP de la fórmula (XII) como se delinean en el Ejemplo 1.



El cloruro de acilo de CTA de RAFT de la fórmula (XIV) se prepara como se delinean en el Ejemplo 2.



CGX PR 774 (XIIa)



se obtiene de Ciba y se utiliza tal como se recibe. Ha sido preparado de acuerdo con WO 02/48109.

- 5 Las reacciones de polimerización en interfases se llevan a cabo a temperatura ambiente. Se utilizan cloruro de trimesoilo, m-fenilen diamina, 2-bromoisobutirato de etilo, 2-bromopropionato de metilo, bromuro de 2-bromoisobutirilo y ciclohexano tal como se reciben. El agua y el ácido acrílico se destilan antes del uso. Se pasa la N-isopropil acrilamida a través de una columna de óxido de aluminio alcalino antes de su uso. La N,N,N',N',N'',N''-Hexametil tris(aminoetil) amina se prepara de acuerdo con el método de Ciampolini et al. (Inorg. Chem. 1966, 5, 41-44). El Bis(ácido α,α -dimetil acético) tritiocarbonato se sintetiza de acuerdo con el método de JT Lai et al. (Macromolecules, 2002, 35, 6.754 a 6.756). Las reacciones de polimerización RAFT iniciadas por radiación gamma se llevan a cabo en un cuarto aislado con una fuente de ^{60}Co con una rata de dosis de $30 \text{ Gy}\cdot\text{h}^{-1}$ a temperatura ambiente.

- 15 Las mediciones de Espectroscopía de Fourier Total Reflejada Atenuada (ATR-FTIR) se llevan a cabo utilizando un espectrómetro con transformadas de Fourier Bruker FRA 106S. La Espectroscopía de Fotoelectrones por rayos X (XPS) se lleva a cabo en un instrumento ESCALAB 220i-XL CG Scientific UK o un espectrómetro AXIS HSi (Kratos Analytical Ltd) a 5×10^{-10} mbar, utilizando una fuente de rayos X Al k alfa monocromada (energía 1486.6 eV, potencia 200W). Energía de paso: 100eV para barridos amplios o 20eV para barridos de regiones y tamaño de paso espectral: 1 eV para barridos amplios o 0.1 eV para barrido en regiones. Los espectros de RMN se registran en un espectrómetro Bruker AC200 (200 MHz for ^1H NMR). Los desplazamientos químicos se citan con respecto a tetrametilsilano (TMS) (externo).

Ejemplo 1: Síntesis del iniciador X de cloruro de acilo de ATRP

- 25 Preparación de ácido 5-hidroximetilisoftálico. Se agrega dietilo 5-hidroxiisofthalato (1 g) a una solución de 0.5 g de NaOH en 10g de H_2O y se calienta a 70°C durante 2 horas. La acidificación da como resultado la formación de un precipitado blanco (0.736 g, 94.6%). RMN (^1H , 200MHz, acetona- d_6): δ 4.8 (2H, s, CH_2OH), 8.25 (2H, s, H orto a CH_2OH), 8.55 (1H, s, H para a CH_2OH) ppm.

- 30 Preparación de cloruro de 5-clorometil isoftaloilo (X). El ácido 5-hidroximetil-isoftálico (7.78 g) se suspende en cloruro de tionilo (50 mL). Se agregan unas pocas gotas de DMF y la mezcla se calienta a reflujo durante 2horas. El cloruro de tionilo se elimina bajo presión. Se obtiene X bajo la forma de un líquido amarillo (8.63 g, 86.5%). NMR (^1H , 200 MHz, CDCl_3): δ 4.7 (2H, s, CH_2Cl), 8.4 (2H, s, H orto a CH_2Cl), 8.75 (1H, s, H para to CH_2Cl) ppm. ^{13}C , 200 MHz, CDCl_3 : δ 43.9, 133.3, 134.8, 136.6, 140.2, 166.8 ppm.

Ejemplo 2: Síntesis de cloruro de ácido para RAFT CTA XIV

Preparación del ácido 5-clorometilo isoftálico. X (5 g) se disuelve en 50 ml de acetona: H₂O 90:10 y se agita durante 48 h. La solución se precipita en 500 mL de agua con hielo, se filtra y el producto sólido se disuelve en EtOAc, y se seca sobre MgSO₄. Se recuperan 4.43 g de ácido 5-clorometilo isoftálico después de la eliminación del solvente bajo presión reducida. NMR (¹H, 200 MHz, CDCl₃): δ 4.9 (2H, s, CH₂Cl), 8.3 (2H, d, J = 1.6 Hz, H orto a CH₂Cl), 8.6 (1H, t, J = 1.6 Hz, H para to CH₂Cl) ppm. ¹³C, 200 MHz, CDCl₃: δ 44.7, 130.3, 131.6, 133.8, 139.3, 165.6 ppm.

Preparación de ácido 5-metilsulfaniltiocarbonilsulfanilmetilo isoftálico. Se agrega disulfuro de carbono (0.7 mL, 11.6 mmol) a una suspensión de metanotiolato de sodio (0.7 g, 10 mmol) en 10 mL de acetona. Se agregan 10 mL de H₂O a la solución amarilla resultante. Se agrega una solución del ácido 5-clorometilo isoftálico (0.5 g) en 20 mL de NaOH acuoso al 5% en peso gota a gota. La mezcla resultante se agita durante 3 horas, luego se acidifica con HCl concentrado. Se forma un precipitado amarillo. Este se disuelve en EtOAc, se seca sobre MgSO₄ y el solvente se elimina bajo presión reducida, produciendo 2.34 g del sólido amarillo ácido 5-metilsulfaniltiocarbonilsulfanilmetilo isoftálico. NMR (¹H, 200 MHz, acetona-d₆): δ 2.8 (3H, s, CH₂SCS₂CH₃) 4.9 (2H, s, CH₂SCS₂CH₃), 8.3 (2H, d, J = 1.6 Hz, H orto a CH₂SCS₂CH₃), 8.55 (1H, t, J = 1.6 Hz, H para to CH₂SCS₂CH₃) ppm. ¹³C, 200 MHz, acetona-d₆: δ 17.9, 39.5, 129.7, 131.6, 134.2, 137.6, 165.9, 233.2 ppm.

Preparación de XIV. El ácido 5-metilsulfaniltiocarbonilsulfanilmetilo isoftálico (0.5 g, 1.7 mmol) se suspende en 5 mL de CH₂Cl₂. Se agrega cloruro de oxalilo (0.5 mL, 6 mmol). Se agrega una gota de DMF y la mezcla se calienta hasta reflujo durante 1 hora. El solvente se elimina bajo presión reducida. El residuo se extrae con hexano, y se aísla la fracción soluble en hexano (XII). NMR (¹H, 200 MHz, CDCl₃): δ 2.8 (3H, s, CH₂SCS₂CH₃) 4.7 (2H, s, CH₂SCS₂CH₃), 8.4 (2H, s, H orto a CH₂SCS₂CH₃), 8.7 (1H, s, H para a CH₂SCS₂CH₃) ppm. ¹³C, 200 MHz, CDCl₃: δ 20.5, 39.2, 132.8, 134.6, 137.4, 139.3, 167.0, 222.4 ppm.

Ejemplo 3: Síntesis de la membrana de poliamida TFC funcionalizada de RAFT por polimerización en interfases de m-fenilendiamina (MPD), cloruro de trimesoilo (TMC) y cloruro de ácido CTA RAFT (XIII) sobre membrana de polisulfona microporosa.

Se prepara una solución acuosa que contiene 3% p/v de MPD y una solución orgánica que contiene una mezcla de TMC (0.1% p/v) de cloruro de acilo CTA RAFT (XV) (0.1% p/v) en ciclohexano. El sustrato microporoso de polisulfona se fija entonces sobre un soporte plano de vidrio y se embebe con la solución acuosa que contiene el MPD. Después de 2 minutos la solución en exceso se drena de la superficie. La solución orgánica (TMC + XV en ciclohexano) se vierte entonces sobre la superficie de polisulfona embebida y se deja reaccionar durante 10 segundos. La película se seca con un flujo de aire caliente, Se lava 3 veces con agua destilada y se seca bajo vacío a 60°C durante 12 horas. Análisis por XPS: C 74%, 21% O, N 0.46%, S 3.46%. Ángulo de contacto: 89°.

Ejemplo 4: Síntesis de membrana de poliamida TFC funcionalizada con RAFT por polimerización en interfases de m-fenilendiamina (MPD), cloruro de timesoilo (TMC) y cloruro de ácido (XIV) CTA RAFT sobre membrana de polisulfona microporosa.

Se prepara una solución acuosa que contiene 2% p/v de MPD y una solución orgánica que contiene una mezcla de TMC (0.075% p/v) y cloruro de ácido (XVI) CTA RAFT (0.025% p/v) en ciclohexano. El sustrato microporoso de polisulfona se embebe con la solución acuosa que contiene el MPD. Después de 2 minutos se drena el exceso de solución de la superficie. La solución orgánica (TMC + XVI en ciclohexano) se vierte entonces sobre la superficie de polisulfona embebida y se deja reaccionar durante 10 segundos. La película se seca con un flujo de aire caliente, se lava 3 veces con agua destilada y se seca bajo vacío a 60°C durante 12 horas. Análisis por XPS: C 69.8%, 22.3% O, N 7.2%, 0.7% S. Ángulo de contacto: 29.3°.

Ejemplo 5: Polimerización de N-isopropil acrilamida sobre membranas de poliamida TFC funcionalizadas con RAFT utilizando radiación γ.

Se disuelven N-isopropilacrilamida (35 mmol) y XIII (0.03 mmol) en 24 ml de agua y se agitan a temperatura ambiente durante 20 minutos. La membrana de poliamida TFC funcionalizada con RAFT (Ejemplo 3) se coloca en un vial de vidrio para muestras que contiene 3 ml de la solución acuosa previamente preparada. El vial se tapa con un septum de goma y se desoxigena purgando con gas nitrógeno durante 15 minutos. La muestra se coloca en un ambiente aislado con una fuente de ⁶⁰Co con una tasa de dosis de 30 Gy.h⁻¹ a temperatura ambiente. Después de 4 horas de reacción, la membrana se lava con agua destilada durante 3 días y se seca bajo vacío. Análisis por XPS: C 69.21%, 17.45% O, N 2.90%, S 1.62%. Ángulo de contacto: 55° (después de 5 segundos).

Ejemplo 6: Polimerización de ácido acrílico sobre membranas de poliamida TFC funcionalizadas con RAFT utilizando radiación UV.

Se disuelven ácido acrílico (300 mmol), XIII (0.15 mmol) e iniciador de UV (2-metil-4'-(metiltio)-2-morfolinopropiofenona) (0.015 mmol) en 24 ml de agua y se agitan a temperatura ambiente durante 20 minutos. La membrana de poliamida TFC funcionalizada con RAFT (Ejemplo 3) se coloca en un vial de vidrio para muestras que contiene 3 ml de la solución acuosa previamente preparada. El vial es tapado con un septum de goma y se desoxigena purgando con gas nitrógeno durante 15 minutos. La muestra se coloca en un ambiente aislado con una

fuelle de UV a temperatura ambiente. Después de 4 horas de reacción, la membrana se lava con agua destilada durante 3 días y se seca bajo vacío. Análisis por XPS: C 71.58%, 18.55% O, N 0.79%, S 1.84%. Ángulo de contacto: 60.54° (después de 16 minutos).

Ejemplo 7: Polimerización de N-isopropil acrilamida sobre membranas de poliamida de TFC funcionalizadas con RAFT utilizando iniciación térmica.

Se disuelven N-isopropilacrilamida (5.5 g), bis(ácido α,α -dimetilacético) tritiocarbonato (57 mg) y VA-044 (270 mg) en 100 ml de regulador de fosfato (pH 7) y se agita a temperatura ambiente durante 20 minutos. La membrana de poliamida TFC funcionalizada con RAFT (Ejemplo 4) se coloca en un vial de vidrio para muestras que contiene 10 ml de la solución acuosa preparada previamente. El vial es desoxigenado purgando con gas nitrógeno durante 15 minutos. La muestra se coloca en un horno al vacío lleno con nitrógeno a temperatura ambiente. Después de 16 horas de reacción, la membrana se lava con agua destilada durante 3 días y se seca bajo vacío. Análisis por XPS: C 73.6%, O 14.5%, 10.8% N, S 1.1%.

Ejemplo 8: Síntesis de membrana de poliamida TFC funcionalizada con ATRP por polimerización en interfases de m-fenilendiamina (MPD), cloruro de trimesoilo (TMC) y bromuro de 2-bromoisobutirilo sobre membrana de polisulfona microporosa.

Se prepara una solución acuosa que contiene 2% p/v de MPD y una solución orgánica que contiene una mezcla de TMC (0.05% p/v) y bromuro de 2-bromoisobutirilo (0.05% p/v) en ciclohexano. El sustrato microporoso de polisulfona es embebido con la solución acuosa que contiene la MPD. Después de 2 minutos se drena el exceso de solución de la superficie. La solución orgánica (TMC + bromuro de bromoisobutirilo) se vierte entonces sobre la superficie de polisulfona embebida y se deja reaccionar durante 10 segundos. La película se seca, se lava 3 veces con agua destilada y se seca bajo vacío a 60°C durante 12 horas. Análisis por XPS: C 71.3%, O 18.5%, 9.1% N, Br. 0.8%. Ángulo de contacto: 43°.

Ejemplo 9: Síntesis de membrana de poliamida TFC funcionalizada con ATRP por polimerización en interfases de m-fenilendiamina (MPD), cloruro de trimesoilo (TMC) y cloruro de 5-clorometilo isoftaloilo (X) sobre membrana de polisulfona porosa.

Se preparan una solución acuosa que contiene 2% p/v de MPD y una solución orgánica que contiene una mezcla de TMC (0.09% p/v) y de X (0.01% p/v) en ciclohexano. El sustrato microporoso de polisulfona es embebido con la solución acuosa que contiene la MPD. Después de 2 minutos la solución en exceso se drena de la superficie. La solución orgánica (TMC + X) se vierte entonces sobre la superficie de polisulfona embebida y se deja reaccionar durante 10 segundos. La película se seca, se lava 3 veces con agua destilada y se seca bajo vacío a 60°C durante 12 horas. Análisis por XPS: C 69.6%, O 23.1%, 6.8% N, Cl 0.6%. Ángulo de contacto: 37°.

Ejemplo 10: Síntesis de membrana de poliamida TFC funcionalizada con NMRP por polimerización en interfases de m-fenilendiamina (MPD), cloruro de trimesoilo (TMC) y CGX PR₇74-(XIIa) sobre membrana de polisulfona microporosa.

Se preparan una solución acuosa que contiene 2% p/v de MPD y una solución orgánica que contiene una mezcla de TMC (0.05% p/v) y de XII (0.05% p/v) en ciclohexano. El sustrato microporoso de polisulfona se embebe con la solución acuosa que contiene la MPD. Después de 2 minutos la solución en exceso se drena de la superficie. La solución orgánica (TMC + XII) se vierte entonces sobre la superficie embebida de polisulfona y se deja reaccionar durante 10 segundos. La película se seca en un horno a 80°C durante 30 minutos, se lava 3 veces con agua destilada y se seca bajo vacío a 60°C durante 12 horas. Análisis por XPS: C 70.0%, 21.9% O, N 6.6%.

Ejemplo 11: Polimerización de N-isopropil acrilamida sobre membranas de poliamida TFC funcionalizadas con ATRP en presencia de un iniciador de sacrificio.

Se disuelve N-isopropilacrilamida (5 g), N,N,N',N',N'',N''-hexametilo tris(aminoetil)amina (Me₆tren, 407 mg) en 100 ml de agua destilada desgasificada por purga con N₂ durante 20 minutos. Se agregan CuCl (43.7 mg) y CuCl₂ (119 mg) y se continúa con la desgasificación durante 40 minutos. La membrana de poliamida TFC funcionalizada con ATRP (Ejemplo 8) se coloca en un vial de vidrio para muestras que contienen 15 ml de la solución acuosa preparada previamente. Se agrega 2-bromopropionato de metilo (8 ml) al vial, el cual se purga haciendo pasar gas N₂ durante 1 minuto, y luego se sella. Después de 3 horas de reacción a temperatura ambiente, la membrana se lava con agua destilada durante 3 días y se seca bajo vacío. Análisis por XPS: C 77.3%, 11.3% O, N 11.3%. Conversión (RMN de la solución global) 90.0%.

Ejemplo 12: Polimerización de N-isopropil acrilamida sobre membranas de poliamida TFC funcionalizadas con ATRP en presencia de un iniciador de sacrificio.

Se disuelve N-isopropilacrilamida (5 g), N,N,N',N',N'',N''-hexametilo tris(aminoetil)amina (Me₆tren, 407 mg) en 100 ml de agua destilada desgasificada haciendo pasar N₂ durante 20 minutos. Se agregan CuCl (43.7 mg) y CuCl₂ (119

5 mg) y se continúa con la desgasificación durante 40 minutos. La membrana de poliamida TFC funcionalizada con ATRP (Ejemplo 9) se coloca en un vial de vidrio para muestras que contiene 15 ml de la solución acuosa preparada previamente. Se agrega 2-bromopropionato de metilo (10 ml) al vial, el cual es purgado haciendo pasar gas N₂ durante 1 minuto, y luego se sella. Después de 30 minutos de reacción a temperatura ambiente, la membrana se lava con agua destilada durante 3 días y se seca bajo vacío. Análisis por XPS: C 74.2%, 13.5% O, N 12.3%. Conversión (RMN de la solución global): 97.2%.

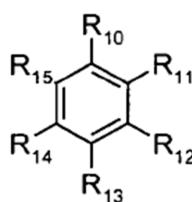
Ejemplo 13: Polimerización de N-isopropil acrilamida sobre membranas de poliamida TFC funcionalizadas con ATRP sin iniciador de sacrificio.

10 Se disuelven N-isopropilacrilamida (5 g), N,N,N',N',N",N"-hexametil tris(aminoetil)amina (Me₆tren, 407 mg) en 100 ml de agua destilada desgasificada purgando con N₂ durante 20 minutos. Se agregan CuCl (43.7 mg) y CuCl₂ (119 mg) y se continúa la desgasificación durante 40 minutos. La membrana de poliamida TFC funcionalizada con ATRP (Ejemplo 8) se coloca en un vial de vidrio para muestras que contiene 15 ml de la solución acuosa previamente preparada. El vial se purga haciendo pasar gas N₂ durante 1 minuto, y luego se sella. Después de 24 horas de reacción a temperatura ambiente, la membrana se lava con agua destilada durante 3 días y se seca bajo vacío.

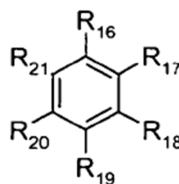
15 Análisis por XPS: C 75.3%, 12.7% O, N 12.0%. El análisis por RMN demostró que había ocurrido una polimerización despreciable en la solución.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de una membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada sobre un sustrato microporoso que comprende llevar a cabo sobre el sustrato microporoso una reacción de policondensación de
 - 5 a) una amina aromática con al menos dos funcionalidades amina; con
un haluro de acilo aromático con al menos 3 grupos -C(O)-Cl, en la presencia de
 - b1) un agente de control de transferencia de cadena por fragmentación con adición de radicales (RAFT) o
 - b2) un agente de control de polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) o
 - 10 b3) un agente de control de polimerización por radicales mediada por nitróxido (NMRP) que tiene una funcionalidad glicídilo.
 2. Un método para preparación de una membrana compuesta de película delgada funcionalizada de acuerdo con la reivindicación 1 que consiste de una capa de poliamida continua sobre un sustrato microporoso que comprende llevar a cabo sobre el sustrato poroso una reacción de policondensación de
 - a) una amina aromática con al menos dos funcionalidades amina; con
 - 15 un haluro de acilo aromático con al menos 3 grupos -C(O)Cl; y
 - b1) un agente de control de transferencia de cadena por fragmentación con adición de radicales (RAFT) que tiene una funcionalidad haluro de acilo,
 - b2) un agente de control de polimerización por radicales con transferencia de átomos (ATRP) que tiene una funcionalidad haluro de ácido, o
 - 20 b3) un agente de control de polimerización por radicales mediado por nitróxido (NMRP) que tiene una funcionalidad glicídilo.
 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 para la preparación de una membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada sobre un sustrato microporoso que comprende llevar a cabo sobre el sustrato poroso una reacción de policondensación de
 - 25 a) una amina aromática de fórmula (I)



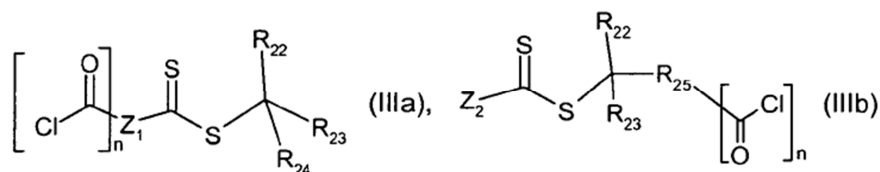
en donde al menos dos de R₁₀ - R₁₅ son -NH₂ y los otros son independientemente hidrógeno o C₁-C₄alquilo; con un haluro de acilo aromático de fórmula (II)



- 30 en donde al menos 3 de R₁₆ -R₂₁ son un grupo -C(O)Cl y los otros son independientemente hidrógeno o C₁-C₄alquilo;

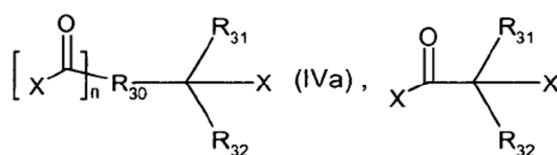
en la presencia de

b1) un agente de control de RAFT de fórmula (IIIa) o (IIIb)



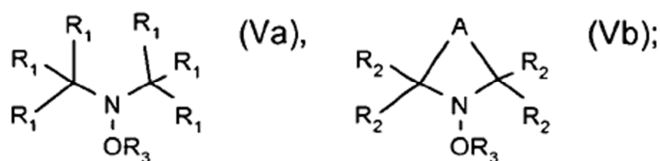
o

5 b2) un agente de control de ATRP de fórmula (IVa) o (IVb)



o

b3) un agente de control de NMRP de fórmula (Va) o (Vb)



10 en donde n es un número de 1 a 4;

en donde en la fórmula (IIIa) y (IIIb)

Z₁ en la fórmula (IIIa) es C₁-C₁₈alquileo, C₃-C₁₈alquileo el cual es interrumpido por uno o más átomos de oxígeno o fenileno, todos los cuales pueden ser sustituidos por C₁-C₄alquilo, halógeno, ciano, C₁-C₄alcoxi o C₁-C₄alcoxycarbonilo;

15 Z₂ en la fórmula (IIIb) es hidrógeno, cloro, C₁-C₁₈alquilo, fenilo, C₃-C₇ciloalquilo, C₃-C₇cicloalqueno, C₃-C₇heterocicloalquilo, C₃-C₇heterocicloalqueno, C₁-C₁₈alquiltio, feniltio, C₇-C₁₂fenilalquiltio, C₁-C₁₈alcoxi, feniloxi, amino, C₁-C₁₈alcoxycarbonilo, feniloxycarbonilo, carboxi, C₁-C₁₈aciloxi, benzoiloxi, carbamoilo, ciano, C₂-C₁₈-dialquil-fosfonato, difenil-fosfonato, C₁-C₁₈dialquil-fosfinato, difenil-fosfinato o una cadena polimérica que tiene un grado de número promedio de polimerización en el rango de 5 a 1000; grupos que pueden ser todos sustituidos por C₁-C₄alquilo, halógeno, ciano, C₁-C₄alcoxi o C₁-C₄alcoxycarbonilo;

20 R₂₂, R₂₃ y R₂₄ son cada uno independientemente H, halógeno, C₁-C₂₀ alquilo, C₁-C₈ cicloalquilo, una cadena polimérica que tiene un grado de número promedio de polimerización en el rango de 5 a 1000, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃ donde Y puede ser NR₁₀₄ o O, R₁₀₁ es alquilo de desde 1 a 20 átomos de carbono, alcoxi de desde 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi o heterocicloxi, R₁₀₂ y R₁₀₃ son independientemente H o alquilo de desde 1 a 20 átomos de carbono, o R₁₀₂ y R₁₀₃ se unen entre sí para formar un grupo alquileo de desde 2 a 5 átomos de carbono, formando así un anillo de 3 a 6 miembros, y R₁₀₄ es H, alquilo o arilo C₁-C₂₀ recto o ramificado; or

25 R₂₂, R₂₃ y R₂₄ son cada uno independientemente CN, C₂-C₂₀ alqueno o alquino, oxiranilo, glicidilo, arilo, heterociclilo, aralquiloalqueno arilo sustituido, donde alquilo está definido anteriormente, y alqueno es vinilo el cual puede ser sustituido con uno o dos grupos alquilo C₁-C₄ y/o átomos de halógeno, C₁-C₆ alquilo en el cual de uno a todos de los átomos de hidrógeno, son reemplazados con halógeno, donde 1 o más átomos de halógeno son reemplazados y C₁-C₆ alquilo sustituido con desde 1 a 3 sustituyentes, seleccionado del grupo consistente de C₁-C₄ alcoxi, arilo, heterociclilo, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃, oxiranilo y glicidilo; tal que no más de dos de R₂₂, R₂₃ y R₂₄ son H;

R₂₅ es C₁-C₁₈ alquileo, C₃-C₁₈ alquileo el cual es interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o fenileno, todos los cuales pueden ser sustituidos por C₁-C₄ alquilo, halógeno, ciano, C₁-C₄ alcoxi, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃ donde Y, R₁₀₁, R₁₀₂ y R₁₀₃ son como se define más arriba;

en donde en la fórmula (IVa) y (IVb)

5 X es Cl, Br o I;

R₃₀ es C₁-C₁₈ alquileo, C₃-C₁₈ alquileo el cual es interrumpido por uno o más átomos de oxígeno, o fenileno, todos los cuales pueden ser sustituidos por C₁-C₄ alquilo, halógeno, ciano, C₁-C₄ alcoxi, C(=Y)R₁₀₁, C(=Y)NR₁₀₂R₁₀₃ donde Y, R₁₀₁, R₁₀₂ y R₁₀₃ son como se define más arriba;

R₃₁ y R₃₂ tiene los mismos significados que R₂₂ y R₂₃;

10 en donde en la fórmula (Va) y (Vb)

los R₁, son cada uno independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, NO₂, ciano, -CONR₅R₆, -(R₉)COOR₄, -C(O)-R₇, -OR₈, -SR₈, -NHR₈, -N(R₈)₂, carbamoilo, di(C₁-C₁₈alquil)carbamoilo, -C(=NR₅)(NHR₆);

C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alqueno, C₂-C₁₈alquino, C₇-C₉fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₂-C₁₂heterocicloalquilo no sustituidos; o

15 C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alqueno, C₂-C₁₈ alquino, C₇-C₉fenilalquilo, C₃-C₁₂cicloalquilo o C₂-C₁₂heterocicloalquilo, los cuales son sustituidos por NO₂, halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino; o

fenilo, naftilo, los cuales son no sustituidos o sustituidos por C₁-C₄alquilo, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquiltio, halógeno, ciano, hidroxilo, carboxi, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino;

20 R₄ es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, fenilo, un catión de metal alcalino o un catión tetraalquilamonio; R₅ y R₆ son hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo, C₂-C₁₈alquilo el cual es sustituido por al menos un grupo hidroxilo o, tomados juntos, forman un C₂-C₁₂alquileo bridge o puente C₂-C₁₂-alquileo interrumpidos por al menos un átomo de O y/o NR₈;

R₇ es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o fenilo;

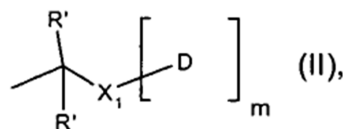
25 R₈ es hidrógeno, C₁-C₁₈alquilo o C₂-C₁₈alquilo el cual es sustituido por al menos un grupo hidroxilo; R₉ es C₁-C₁₂alquileo o un enlace directo;

o todos los R₁ forman juntos el residuo de un sistema de anillo cicloalifático policíclico o un sistema de anillo heterocicloalifático policíclico con al menos un átomo de nitrógeno di o trivalente;

los R₂ son independientemente uno de otro fenilo o C₁-C₆alquilo o dos junto con el átomo de carbono de enlace forman un grupo C₅-C₆cicloalquilo;

30 A es un grupo divalente requerido para formar un anillo cíclico de 5, 6 o 7 miembros y

R₃ es un radical de la fórmula (II)

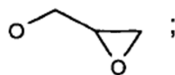


en donde

35 X₁ es fenileno, naftileno o bifenileno, los cuales son no sustituidos o sustituidos por NO₂, halógeno, amino, hidroxilo, ciano, carboxi, C₁-C₄alcoxi, C₁-C₄alquiltio, C₁-C₄alquilamino o di(C₁-C₄alquil)amino;

los R' son independientemente uno de otro H o CH₃;

D es un grupo



y

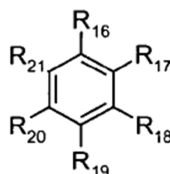
m es un número de 1 a 4.

5 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 a 3 en donde el sustrato poroso es un polímero seleccionado del grupo consistente de una polisulfona, policarbonato, polipropileno, poliamida y poliéter sulfona.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 3 en donde

en la amina aromática de fórmula (I) dos de R_{10} - R_{15} son $-NH_2$ en posición orto o para y los otros son independientemente hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo;

en el haluro de acilo aromática de fórmula (II)



10

3 de R_{16} - R_{21} son un grupo $-C(O)Cl$

y los otros son independientemente hidrógeno o C_1 - C_4 alquilo;

en donde n es un número de 1 a 3;

en donde en la fórmula (IIIa) y (IIIb)

15 Z_1 en la fórmula (IIIa) es C_1 - C_{18} alquileo o fenileno;

R_{22} en la fórmula (IIIa) es un grupo homolítico saliente seleccionado del grupo consistente de C_1 - C_{18} alquilo, C_2 - C_{18} alqueno, C_2 - C_{18} alquino;

Z_2 en la fórmula (IIIb) es hidrógeno, cloro, C_1 - C_{18} alquilo, fenilo, C_1 - C_{18} alquiltio, feniltio, C_7 - C_{12} fenilalquiltio;

R_{23} en la fórmula (IIIb) es C_1 - C_{18} alquileo o fenileno;

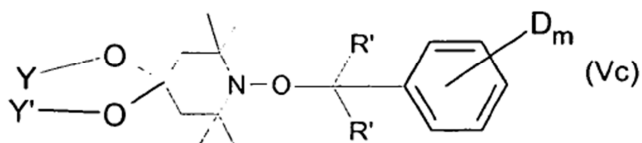
20 en donde en la fórmula (IVa) y (IVb)

X es Cl, Br o I;

R_{30} es C_1 - C_{18} alquileo o fenileno;

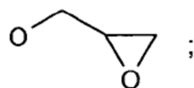
R_{31} y R_{32} son independientemente hidrógeno, C_1 - C_{18} alquilo, C_3 - C_8 cicloalquilo, C_3 - C_8 cicloalqueno o fenilo;

en donde el agente de control de NMRP de fórmula (Vb) es de fórmula (Vc)



25

En donde



D es un grupo

R' es H o CH₃;

m es 1, 2 o 3;

- 5 Y e Y' son independientemente C₁-C₁₂alquilo, C₃-C₁₂alquenilo, C₃-C₁₂alquinilo, C₅-C₈cicloalquilo, fenilo, naftilo, C₇-C₉fenilalquilo; o

Y e Y' juntos forman uno de los grupos bivalentes -C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, CH(R'₁)-CH₂-C(R'₂)(R'₃)-, -CH(R'₂)-CH₂-C(R'₁)(R'₃)-, -CH₂-C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, o-fenileno, 1,2-ciclohexiliden, -CH₂-CH=CH-CH₂- o



- 10 en donde

R'₁ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, COOH, COO-(C₁-C₁₂)alquilo o CH₂OR'₄;

R'₂ y R'₃ son independientemente hidrógeno, metilo etilo, COOH o COO-(C₁-C₁₂)alquilo;

R'₄ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, bencilo, o un residuo acilo monovalente derivado de un ácido monocarboxílico alifático, cicloalifático o aromático que tiene hasta 18 átomos de carbono.

- 15 6. Un método de acuerdo con la reivindicación 5 en donde Y e Y' juntos forman uno de los grupos bivalentes -C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, CH(R'₁)-CH₂-C(R'₂)(R'₃)-, -CH(R'₂)-CH₂-C(R'₁)(R'₃)-, -CH₂-C(R'₁)(R'₂)-CH(R'₃)-, o-fenileno, 1,2-ciclohexiliden, -CH₂-CH=CH-CH₂- o



en donde

- 20 R'₁ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, COOH, COO-(C₁-C₁₂)alquilo o CH₂OR'₄;

R'₂ y R'₃ son independientemente hidrógeno, metilo etilo, COOH o COO-(C₁-C₁₂)alquilo;

R'₄ es hidrógeno, C₁-C₁₂alquilo, bencilo, o un residuo acilo monovalente derivado de un ácido monocarboxílico alifático, cicloalifático o aromático que tiene hasta 18 átomos de carbono.

- 25 7. Un método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en donde la relación de peso entre el haluro de acilo aromático con al menos 3 grupos -C(O)Cl; y

b1) un agente de control de RAFT o

b2) un agente de control de ATRP o

b3) un agente de control de NMRP que tiene una funcionalidad glicidilo

es de 50:1 a 1:5.

- 30 8. Un método para la modificación de una membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada sobre un sustrato microporoso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que comprende polymerizar un monómero etilénicamente insaturado en presencia de una fuente de radicales libres y la membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada, que da como resultado la formación de cadenas poliméricas que están enlazadas covalentemente a la membrana compuesta en película delgada.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en donde el monómero etilénicamente insaturado se selecciona del grupo consistente de estireno, estireno sustituido, dienos conjugados, acroleína, acetato de vinilo, anhídridos de ácido (alquil) acrílicos, sales de ácidos (alquil) acrílicos, ésteres de ácidos (alquil) acrílicos o (alquil) acrilamidas.
- 5 10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en donde la fuente de radicales libres es luz UV junto con un fotoiniciador, radiación γ , radiación de haces de electrones, un par rédox o calor junto con un iniciador térmico.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 8 en donde la relación de peso de la membrana de poliamida compuesta en película delgada funcionalizada al monómero etilénicamente insaturado es de 10:1 a 1:10.