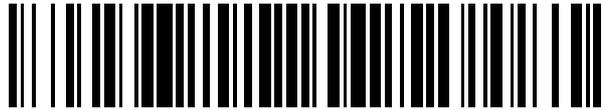


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 494**

51 Int. Cl.:

B01D 71/56 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 65/10 (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: **04.11.2005 E 05803380 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 1812149**

54 Título: **Membrana semipermeable de material compuesto, procedimiento de producción de la misma y procedimiento para tratamiento de agua que contiene boro**

30 Prioridad:

15.11.2004 JP 2004330273

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

20.09.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SASAKI, TAKAO;
TOMIOKA, HIROKI y
NAKATSUJI, KOJI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 423 494 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 de material compuesto, procedimiento de producción de la misma y procedimiento para tratamiento de agua que contiene boro

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una membrana semipermeable de material compuesto útil para la separación selectiva de una mezcla líquida, y a un procedimiento para la producción de la misma. Por ejemplo, la presente invención se refiere a una membrana semipermeable de material compuesto que comprende una capa funcional de separación que comprende poliamida formada sobre una película de sustrato poroso y que es favorable para la eliminación de boro del agua de mar o de agua salobre, a un procedimiento de producción de la misma, y a un
10 elemento, un equipo de separación de fluidos y un procedimiento para el tratamiento de agua que contiene boro usando el mismo.

Antecedentes de la técnica

15 Recientemente, se ha ensayado la desalinización de agua de mar a través de una membrana semipermeable de material compuesto, y actualmente se ha puesto en uso práctico en plantas de agua en todo el mundo. Una membrana semipermeable de material compuesto comprende generalmente una capa funcional de separación revestida sobre una película de sustrato poroso. Cuando la capa funcional de separación se forma usando poliamida aromática reticulada, existen ventajas tales como que la capa es robusta y rígida ya que contiene un anillo de benceno y que la capa se puede formar fácilmente por policondensación interfacial de amina polifuncional aromática y de haluro de ácido polifuncional aromático, y se conocen otras ventajas tales como una elevada relación de
20 eliminación de sal y un caudal elevado de permeación (documento JP-A-1-180208 y documento JP-A-2-115027).

Sin embargo, el estándar de la calidad de agua en la técnica se controla cada vez más seriamente en estos días. En particular, es difícil reducir el menor contenido de boro en el agua de mar a un nivel aceptable para el agua potable en el tratamiento ordinario, y se han propuesto algunas membranas semipermeables compuestas para solucionar este problema (documento JP-A-11-19493 y documento JP-A-2001-259388). Sin embargo, ya que se espera que estas membranas tengan un caudal de permeación de la membrana de $0,5 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$ o inferior y una relación de eliminación de boro como máximo de aproximadamente un 91 a un 92 % cuando el agua de mar a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene un pH de 6,5, una concentración de boro de 5 ppm y una concentración de TDS de un 3,5 % en peso se permea con una presión de operación de 5,5 MPa, se ha deseado el desarrollo de membranas semipermeables compuestas que
25 tengan mayor capacidad de eliminación del soluto.

30 Como medio para mejorar la capacidad de eliminación del soluto de las membranas semipermeables compuestas, se ejemplifica un procedimiento en el que se añade un nuevo reactivo a la solución de reacción. Dado que este procedimiento no difiere mucho de los procedimientos convencionales, es útil como un simple procedimiento mejorado. Por ejemplo, se describe que en la membrana semipermeable de material compuesto, la poliamida reticulada está constituida por un componente de poliamina que tiene al menos dos grupos amino en la molécula, y un componente ácido, como un nuevo reactivo, que comprende un haluro de poliácido alifático lineal que tiene al menos dos grupos halocarbonilo en la molécula (Patente Japonesa 3.031.763). Aunque se describe que el procedimiento proporciona una membrana semipermeable de material compuesto que tiene una relación de eliminación de sal elevada y un caudal de permeación elevado y un procedimiento de producción de la misma, aún es imposible aumentar adicionalmente la relación de eliminación de boro de acuerdo
35 con el procedimiento.

Por otro lado, también se ha intentado realizar el procedimiento de poner en contacto un reactivo con una membrana semipermeable para mejorar la capacidad de separación selectiva y mejorar la capacidad de retención de la misma. Por ejemplo, se puede mencionar un procedimiento para poner en contacto una membrana semipermeable con dos o más tipos de soluciones acuosas que contienen compuestos solubles en agua reactivos entre sí sucesivamente (documento JP-A-59-115704). Mientras que el procedimiento es útil para mejorar la estabilidad a largo plazo de la relación de desalado de la membrana semipermeable, la relación de eliminación de boro todavía no se ha mejorado como para llegar a un valor tan elevado como un 95 %. Además, también se menciona un procedimiento de uso de tensoactivos aniónicos para el tratamiento posterior (documento JP-A-62-110706). Mientras que el procedimiento es útil para suprimir la disminución del caudal de permeación en la esterilización de la membrana semipermeable, la relación de eliminación de boro aún no ha mejorado como para alcanzar un valor tan elevado como un 95 %.
40

Además, también se menciona un procedimiento de revestimiento de la superficie de una capa de poliamida de separación funcional con una solución de un compuesto que tiene al menos un grupo aldehído (documento JP-A-2004-243198). Mientras que el procedimiento es útil para conseguir la estabilidad por envejecimiento y un caudal de permeación elevado, la relación de eliminación de boro aún no ha mejorado como para alcanzar un valor tan elevado como un 95 %. Además, mientras que también se puede mencionar un procedimiento de actuación de un reactivo de amina reactiva o un agente de oxidación de una membrana compuesta de poliamida (Patente de Estados Unidos N° 4.964.998), la relación de eliminación de boro aún no ha mejorado como para alcanzar un valor tan elevado como un 95 %.
55

Divulgación de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una membrana semipermeable de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene una relación de eliminación de sal elevada y una capacidad de eliminación elevada incluso para sustancias no disociativas en una región neutra tal como ácido bórico, y proporcionar un procedimiento de producción de acuerdo con la reivindicación 7 del mismo.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es un gráfico que muestra la relación entre el contenido libre y la relación de eliminación de boro de la capa funcional de separación en la membrana semipermeable de material compuesto.

Mejor modo de realizar la invención

La presente invención proporciona una membrana semipermeable de material compuesto que tiene elevada capacidad de eliminación de sal y que puede eliminar incluso las sustancias, a una elevada relación de eliminación, que no son disociativas en una región neutra y que por lo tanto se eliminan con dificultad en gran medida con membranas convencionales de ósmosis inversa. Por consiguiente, ya que la membrana semipermeable de material compuesto puede eliminar el boro, a una elevada relación de eliminación, que hasta ahora apenas se eliminaba en gran medida, particularmente en la desalación de agua de mar, se puede usar adecuadamente para la preparación de agua potable por ósmosis inversa.

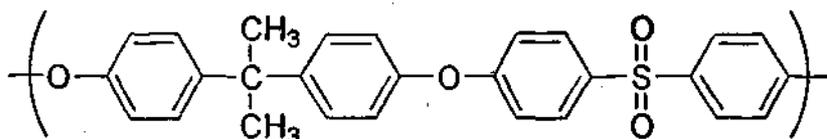
La membrana semipermeable de material compuesto de la presente invención se usa adecuadamente como una membrana semipermeable de material compuesto para obtener agua dulce con menos contenido de boro a partir de agua de salmuera o de agua de mar, y es una membrana semipermeable de material compuesto en la que un material orgánico soluble en agua se pone en contacto con una capa funcional de separación que comprende un producto de reacción de una amina polifuncional y un haluro de ácido polifuncional formado sobre una película de sustrato poroso, que tiene una relación de eliminación de boro de un 95 % o superior, cuando el 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 se permea bajo una presión de operación de 5,5 MPa.

Generalmente, TDS se refiere a una cantidad total de sólidos disueltos, que está representada por "(masa) ÷ (volumen)" o relación de peso. De acuerdo con la definición, se puede calcular basada en el peso de residuos cuando el agua se filtra a través de un filtro de 0,45 µm a una temperatura de 39,5 a 40,5 °C y, más convenientemente, se convierte a partir del contenido práctico de sal (S).

La película de sustrato poroso en la membrana compuesta de la presente invención no presenta básicamente la capacidad de separación de iones, etc., y se usa para reforzar la capa funcional de separación que básicamente tiene capacidad de separación de la membrana. El tamaño de poro y la distribución de poros en la película de sustrato poroso no están particularmente limitados. Por ejemplo, es preferente que la película de sustrato tenga poros uniformes, o que tenga poros distribuidos de tal manera que su tamaño aumenta gradualmente desde el lado de la cara revestida con la capa funcional de separación al otro lado de la misma y el tamaño del poro en el lado de la capa funcional de separación revestida de la película es preferentemente de 0,1 a 100 nm.

El material y la forma de la película de sustrato poroso tampoco están particularmente limitados. Por ejemplo, son preferentes polisulfona, acetato de celulosa, cloruro de polivinilo o sus mezclas reforzadas con un tejido que comprende, como un componente principal, al menos uno seleccionado entre poliéster y poliamida aromática. Es especialmente preferente para el material usado la polisulfona que tiene elevada estabilidad química, mecánica y térmica.

Específicamente, es más preferente la polisulfona que tiene una unidad de repetición de una fórmula química que se describe a continuación, ya que su control de tamaño de poro y su estabilidad dimensional son elevados.



Por ejemplo, una solución de la polisulfona en *N,N*-dimetilformamida (DMF) se vierte en 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 predeterminado, seguido de solidificación en húmedo en agua para dar una película de sustrato poroso. La parte principal de la superficie de la película de sustrato formada de este modo tiene poros que tienen un diámetro de 10 nm o inferior.

El espesor de la película de sustrato poroso que se ha mencionado anteriormente y de la base de material afectará a la fuerza de la membrana semipermeable de material compuesto y a la densidad de empaquetamiento cuando se produce un elemento. Para obtener suficiente fuerza mecánica y densidad de empaquetamiento, 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 .

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 realiza con un microscopio electrónico de barrido, el sustrato poroso se despega del material de base, tras lo cual se secciona mediante un procedimiento de seccionado por congelación, para producir la muestra para la observación de la sección transversal. Esta muestra se reviste finamente con platino, platino-paladio o tetraóxido de rutenio, preferentemente con tetraóxido de rutenio, y la observación se realiza con un microscopio electrónico de barrido de tipo emisión de campo con alta resolución (LTHR-FE-SEM) a un voltaje de aceleración de 3 a 6 kV. Para el microscopio electrónico de barrido de tipo emisión de campo con alta resolución, se puede usar por ejemplo el modelo S-900 del microscopio de tipo electrónico fabricado por Hitachi Ltd. El espesor de la película del sustrato poroso y el diámetro de los poros de la superficie se determinan a partir de la micrografía electrónica obtenida. Ahora, el espesor y el diámetro del poro mencionados en la presente invención son valores promedio.

Es preferente que la capa funcional de separación sea de poliamida reticulada que es químicamente estable frente a ácidos o bases o que contenga poliamida reticulada como un componente principal. La poliamida reticulada se forma por policondensación interfacial de amina polifuncional y de haluro de ácido polifuncional, y al menos uno de la amina polifuncional y del haluro de ácido polifuncional contiene un compuesto trifuncional o polifuncional superior.

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 suficiente capacidad de separación y cantidad de permeación de agua.

La amina polifuncional se refiere a una amina que tiene al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios en una molécula. Los ejemplos incluyen aminas polifuncionales aromáticas en las que al menos dos grupos amino se unen al anillo de benceno en una posición *orto*, *meta* o *para*, tal 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, las aminas polifuncionales aromáticas que tienen de 2 a 4 grupos amino primario y/o secundario en una molécula son preferentes en vista de la capacidad de separación selectiva, permeabilidad y resistencia al calor de la membrana. Como las aminas aromáticas polifuncionales, son preferentes *m*-fenilendiamina, *p*-fenilendiamina, y 1,3,5-triaminobenceno. Entre éstos, *m*-fenilendiamina (en lo sucesivo en el presente documento denominada "*m*-PDA") es más preferente en vista de la disponibilidad y la manejabilidad. Estas aminas polifuncionales se pueden usar solas o como una mezcla de las mismas.

El haluro de ácido polifuncional se refiere al haluro de ácido que tiene al menos dos grupos halocarbonilo en una molécula. Los ejemplos del mismo incluyen haluros de ácido trifuncional, 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 bifuncional, por ejemplo, haluros de ácido bifuncional aromático, 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 bifuncional alifático, tal como cloruro adipóilo y cloruro de sebacoílo; haluros de ácido bifuncional alicíclico, tales como dicloruro de ácido ciclopentanodicarboxílico, dicloruro de ácido ciclohexanodicarboxílico, y dicloruro de ácido tetrahidrofuranodicarboxílico; y similares. En vista de la reactividad con aminas polifuncionales, el haluro de ácido polifuncional es preferentemente cloruro de ácido polifuncional. En vista de la capacidad de separación selectiva y de la resistencia al calor de la membrana, es preferente el cloruro de ácido aromático polifuncional que tiene de 2 a 4 grupos cloruro de carbonilo en una molécula. Sobre todo, es más preferente el cloruro de ácido trimésico en vista de la disponibilidad y la manejabilidad. Estos haluros de ácido polifuncional se pueden usar solos o como una mezcla de los mismos.

El material orgánico soluble en agua se refiere a un compuesto orgánico capaz de ser disuelto en 0,01 ppm o más en agua. Un compuesto orgánico preferente se selecciona dependiendo de la composición y del tipo de la capa funcional de separación. El criterio para la selección es la intensidad de la interacción con respecto a la capa funcional de separación que tiene básicamente la capacidad de separación, que se juzga basada en un enlace covalente, interacción electrostática, un enlace de hidrógeno, un enlace de coordinación e interacción no polar (enlace de van der Waals, interacción CH- π , interacción de apilamiento π - π , etc.) en conjunto. La intensidad de la interacción es preferentemente 10 kJ/mol o superior. Además, también se puede mezclar un compuesto orgánico, si fuera necesario.

El material orgánico soluble en agua está preferentemente en forma de líquido o de gas, una solución de un material orgánico soluble en agua, o una mezcla de un material orgánico soluble en agua y un gas químicamente inerte. Además, la solución acuosa de un material orgánico soluble en agua es preferente adicionalmente, siendo conveniente en vista de la manipulación.

La membrana semipermeable de material compuesto obtenida de este modo tiene una relación de eliminación de boro de un 95 % o superior, cuando el agua de mar a una temperatura de 25 °C, a un pH de 6,5, con una concentración de boro de 5 ppm, y a una TDS de un 3,5 % en peso se permea bajo una presión de operación de 5,5 MPa. El caudal de permeación de agua es preferentemente de 0,2 a 2,0 m³/m²/día, más preferentemente de 0,4 a 1,5 m³/m²/día, en las condiciones de medida que se han descrito anteriormente.

Además, después del contacto del material orgánico soluble en agua para obtener una membrana semipermeable de material compuesto que tiene el rendimiento anterior, una membrana semipermeable de material compuesto a tratar tiene preferentemente una relación de eliminación de sal de un 99,5 % o superior o un coeficiente de transmisión salina de 3×10^{-8} m/s o inferior, cuando el agua de mar, a una temperatura de 25 °C, a un pH de 6,5, con una concentración de boro de 5 ppm, y a una TDS de un 3,5 % en peso, se permea bajo una presión de operación de 5,5 MPa. Cuando se trata una membrana semipermeable de material compuesto a tratar, que no satisface estos intervalos, es necesario ponerla en contacto con un material orgánico soluble en agua a una concentración elevada durante un largo período de tiempo para perjudicar notablemente, en algunas ocasiones, la eficacia del tratamiento. Más preferentemente, la relación de eliminación de sal es de un 99,7 % o superior o el coeficiente de transmisión salina es 3×10^{-8} m/s o inferior. "Sal" mencionada en el coeficiente de transmisión salina tiene el mismo significado que "sal" en el contenido de sal práctico (S).

En un caso de una capa funcional de separación que comprende un polímero que contiene una poliamida aromática reticulada como un componente, un material orgánico que forma un enlace covalente en contacto con un grupo amino que constituye la capa funcional de separación para formar un enlace covalente, o un tensioactivo se pueden usar adecuadamente para el material orgánico soluble en agua.

Se considera razonable que el grupo amino en la capa funcional de separación esté presente en la parte terminal de una cadena molecular de poliamida, o en un compuesto de bajo peso molecular (monómero y/o oligómero) adsorbido y retenido en el espacio de la capa funcional de separación, y el material orgánico soluble en agua, que forma enlace covalente, en contacto con el grupo amino representa un compuesto que tiene al menos un elemento de formación del enlace covalente junto con el grupo amino, o que forma el enlace covalente por auto-reacción siendo el grupo amino un catalizador básico.

De acuerdo con la invención, estos compuestos se seleccionan entre compuestos que tienen al menos un grupo funcional entre un grupo carbonilo halogenado, un grupo formilo, un grupo alquilo halogenado, un grupo hidroxilo, un grupo oxilano, y un grupo isocianato, o anhídrido de ácido, éster, un compuesto que tiene un doble enlace de carbono, haluro de ácido sulfónico. Entre éstos se usan preferentemente como el material orgánico soluble en agua los que tienen un grupo formilo o un grupo oxilano, ya que los compuestos tienen particularmente un alto efecto de mejora de la relación de eliminación de boro. Los derivados se refieren a sintones, que son materiales orgánicos que tienen grupos funcionales capaces de conversión tautomérica con los grupos funcionales que se han descrito anteriormente mediante el uso de reacciones de síntesis conocidas.

Los compuestos que tienen un grupo formilo pueden ser uno cualquiera de compuestos alifáticos, aromáticos heterocíclicos. Por ejemplo, incluyen formaldehído, paraformaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, isobutiraldehído, palmitaldehído, estearilaldehído, olealdehído, glicidilaldehído, 3-hidroxiopropanal, ribosa, glioxilaldehído, 2,4-hexadienal, benzaldehído, salicilaldehído, 2-naftaldehído, hidroxibenzaldehído, dihidroxibenzaldehído, dimetilaminobenzaldehído, formilbenzaldehído, nicotinaldehído, isoniconinaldehído, 2-furaldehído, glicolaldehído, lactaldehído, glicelaldehído, tartaraldehído, citraldehído, pivaldehído, acetoacetaldehído, bencilaldehído, antranilaldehído, propiolaldehído, acroleína, metacroleína, crotonaldehído, cinnamalaldehído, glioxal, malonaldehído, 2-cloromalonaldehído, succinaldehído, glutaraldehído, adipaldehído, malealdehído, fumaraldehído, ftalaldehído, isoftalaldehído, tereftalaldehído y etilendiamintetraacetaldehído. Los derivados de los mismos incluyen, por ejemplo, productos de hidratación, acetales, y aductos de hidrógeno sulfito. Además, un aldehído que tiene dos o más grupos funcionales capaces de formar enlaces covalentes con amidas es preferente como el compuesto que puede esperar diversas interacciones. Específicamente, éstos incluyen, glicidilaldehído, acroleína, metacroleína, glioxal, malonaldehído, 2-cloromalonaldehído, succinaldehído, glutaraldehído, adipaldehído, ftalaldehído, isoftalaldehído, y tereftalaldehído.

Los compuestos que tienen un grupo oxilano incluyen, por ejemplo, epiclorohidrina, glicidilaldehído, alil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, fenil glicidil éter, éter glicidílico de fenol y pentaetilenglicol, *p-terc*-butilfenil glicidil éter, dibromofenil glicidil éter, éter glicidílico de pentadecaetilenglicol y alcohol laurílico, éter diglicidílico de resorcinol, éter diglicidílico de neopentil glicol, éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol, éter poliglicidílico de glicerol, éter poliglicidílico de pentaeritritol, éter poliglicidílico de diglicerol, éter poliglicidílico de poliglicerol, éter poliglicidílico de sorbitol, tereftalato de diglicidilo, ftalato de diglicidilo, *N*-glicidilftalimida, éter diglicidílico de etilenglicol, éter diglicidílico de dietilenglicol, éter diglicidílico de polietilenglicol, éter diglicidílico de propilenglicol, éter diglicidílico de tripropilenglicol, éter diglicidílico de polipropilenglicol, éter diglicidílico de glicerina, y éter triglicidílico de trimetilol propano. Los derivados de los mismos incluyen productos de anillo abierto por haluro de hidrógeno. Además, los epóxidos que tienen dos o más grupos funcionales capaces de formar enlaces covalentes con aminas, son preferentes como compuestos que pueden esperar diversas interacciones. Específicamente, éstos incluyen epiclorohidrina, glicidil aldehído, alil glicidil éter, éter diglicidílico de resorcinol, éter diglicidílico de neopentil glicol, éter diglicidílico de 1,6-hexanodiol, éter poliglicidílico de glicerol, éter poliglicidílico de pentaeritritol, éter poliglicidílico de diglicerol, éter poliglicidílico de

poliglicerol, éter poliglicídico de sorbitol, tereftalato de diglicídilo, o-ftalato de diglicídilo, éter diglicídico de etilenglicol, éter diglicídico de dietilenglicol, éter diglicídico de polietilenglicol, éter diglicídico de propilenglicol, éter diglicídico de tripropilenglicol, éter diglicídico de polipropilenglicol, éter diglicídico de glicerina, y éter triglicídico de trimetilol propano.

5 Los compuestos que tienen un grupo carbonilo halogenado incluyen haluros de ácido aromáticos tales como cloruro de ácido trimésico, cloruro de ácido tereftálico, cloruro de ácido isoftálico, dicloruro de ácido bifenildicarboxílico, dicloruro de ácido naftalenodicarboxílico, cloruro de benzoílo, cloruro de 2-cianobenzoílo, 3- cloruro de cianobenzoílo, cloruro de 4-cianobenzoílo, cloruro de 2-nitrobenzoílo, cloruro de 3-nitrobenzoílo, cloruro de 4-nitrobenzoílo, cloruro de 2-dimetilaminobenzoílo, cloruro de 3-dimetilaminobenzoílo, cloruro de 4-dimetilaminobenzoílo, cloruro de 2-furoílo, cloruro de 1-naftoílo, cloruro de 2-naftoílo, cloruro de 2-nicotinoílo, cloruro de isonicotinoílo, cloruro de picolinoílo, cloruro de 2-pirazina carbonilo, cloruro de isoxazol-5-carbonilo, y cloruro de 2-quinoxalinacarbonilo, y haluros de ácido alifático tales como cloruro de oxalilo, cloruro de fumarilo, cloruro de malonilo, cloruro de dimetilmalonilo, cloruro de succinilo, cloruro de glitarilo, cloruro de 2,2'-oxidiacetilo, cloruro de adipoílo, cloruro sebacoílo, dicloruro de ácido ciclopentanodicarboxílico, dicloruro de ácido ciclohexanodicarboxílico, dicloruro de ácido tetrahidrofuranodicarboxílico, cloruro de acetilo, cloruro de propionilo, cloruro de butirilo, cloruro de valerilo, cloruro de isovalerilo, cloruro de metacroílo, cloruro de pivaroílo, cloruro de cinnamoílo, cloruro de crotonilo, cloruro de etilmalonilo, cloruro de fenilacetilo, cloruro de ciclopropanocarbonilo, cloruro de ciclobutanocarbonilo, cloruro de ciclopentanocarbonilo, cloruro de ciclohexanocarbonilo, 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 heptafluorobutilo, cloruro de acetoxiacetilo, cloruro de trifluoroacetilo, cloruro de tricloroacetilo, cloruro de (-)-mentiloxiacetilo, y cloruro de isooxazol-5-carbonilo.

Los compuestos que tienen un grupo alquilo halogenado incluyen cloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, 1-cloro-1,1-dimetiletano, cloruro de bencilo, cloruro de alilo, cloruro de propalgilo, 1,2-dicloroetano, 1,3-dicloropropano, 1,4-diclorobutano, 1,5-dicloropentano, 2-cloroetanol, 3-cloropropanol, 2-cloroetil metil éter, 3-cloropropil metil éter, bis(2-cloroetil) éter, cloroacetona, 2-cloroacetofenona, cloroacetato de metilo, *N,N*-dimetilcloro acetoamida, etc. Los átomos de halógeno no se limitan a cloro pero también pueden ser bromo o yodo.

Los ésteres incluyen compuestos de éster de carbonato tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dialilo, carbonato de bis(2-cloroetil), carbonato de difenilo; carbonato de bis(4-nitrofenilo), carbonato de aliletilo, carbonato de etileno, carbonato de vinileno, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona, dicarbonato de dimetilo, dicarbonato de dietilo, dicarbonato de *di-terc*-butilo, y dicarbonato de dibencilo, y compuestos de éster de carbamato tales como *N*-etil carbamato de etilo, *N*-fenil carbamato de metilo, *N*-(2-cloroetil) carbamato de etilo, 1-piperidinacarbamato de etilo, 1-piperazinacarbamato de dietilo, 1-morfolinacarbamato de metilo, *N*-metiluretano, *N*-feniluretano, 2-oxazolidinona, y 3-metil-2-oxazolidina.

Se considera que cuando el tensioactivo se pone en contacto con la capa funcional de separación, se ejerce una interacción distinta a la que el enlace covalente ejerce entre ellos. En este caso, se usa un tensioactivo catiónico cuando el potencial ζ que muestra la carga superficial de la capa funcional de separación es negativo y un tensioactivo aniónico cuando el potencial ζ es positivo con un punto de vista de proporcionar el efecto debido a la interacción electrostática. Como el tensioactivo catiónico, se tiene que usar una sal de amonio cuaternario seleccionada entre cloruro de alquiltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilbencilamonio, cloruro de estearildimetilbencilamonio, cloruro de esteariltrimetilbencilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de benzalconio, cloruro de tri-*n*-octilamonio, cloruro de bencetonio, y cloruro de lauriltrimetilamonio.

Además, el peso molecular del material orgánico soluble en agua es preferentemente 1.000 o inferior. Cuando el peso molecular supera 1.000, el material se difunde menos hacia la parte interna de la capa funcional de separación y la interacción, en algunas ocasiones, requiere un largo período de un tiempo para obtener un efecto suficiente. Es más preferentemente 800 o inferior, y más preferentemente 500 o inferior.

El coeficiente de transmisión de soluto se puede obtener de acuerdo con el procedimiento que se describe a continuación. Las siguientes fórmulas se conocen como ecuaciones de transporte de ósmosis inversa basada en la termodinámica de no equilibrio.

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = P(C_m - C_p) + (1 - \sigma)C \cdot J_v \quad (2)$$

En el presente documento, J_v es un volumen de flujo permeado a través de la membrana ($m^3/m^2/s$); L_p es un coeficiente de transmisión de agua pura de la membrana ($m^3/m^2/s/Pa$); ΔP es la diferencia de presión en ambos

5 lados de la membrana (Pa); σ es un coeficiente de reflexión de soluto de la membrana; $\Delta\pi$ es una diferencia de presión osmótica en ambos lados de la membrana (Pa); J_s es un caudal de permeación de la membrana de soluto ($\text{mol/m}^2/\text{s}$); P es un coeficiente de transmisión del soluto (m/s); C_m es una concentración de soluto en la superficie de la membrana (mol/m^3); C_p es una concentración del permeado a través de la membrana (mol/m^3); y C es una concentración en ambos lados de la membrana (mol/m^3). La concentración media C en ambos lados de la membrana no tiene ningún significado básico cuando la diferencia de concentración en ambos lados de la membrana es extremadamente grande, tal como en el caso de las membranas de ósmosis inversa. Por consiguiente, se usa bien la siguiente fórmula, que se deriva mediante la integración de la fórmula (2) con respecto al espesor de la membrana.

$$10 \quad R = \sigma(1 - F)/(1 - \sigma F) \quad (3)$$

en la que

$$F = \exp\{-(1 - \sigma)J_v/P\} \quad (4)$$

y R es una repulsión eficaz y es como se define a continuación:

$$15 \quad R = 1 - C_p/C_m \quad (5)$$

15 Cuando ΔP varía, entonces L_p se calcula con la fórmula (1). Cuando se mide R mientras que J_v varía y cuando las fórmulas (3) y (4) se ajustan a la curva con relación a la representación de R y $1/J_v$, entonces P y σ se pueden obtener al mismo tiempo.

20 Mediante la constitución anterior, la membrana semipermeable de material compuesto de la presente invención puede tener una relación de eliminación de boro de un 95 % o superior, cuando el 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 se permea bajo una presión de operación de 5,5 MPa. La membrana semipermeable de material compuesto proporciona alta capacidad de eliminación de boro que no se ha conocido hasta ahora y que es útil para la eliminación de boro en la desalinización de agua de mar. Además, la concentración de boro se puede medir usando un aparato de espectroanálisis de emisión ICP.

25 Además, en la membrana semipermeable de material compuesto de la presente invención, es preferente que la capa funcional de separación tenga un radio medio de poro de 0,25 nm a 0,35 nm y un contenido libre de 0,2 % en nm^3 a 0,3 % en nm^3 , medido por espectroscopia por aniquilación de positrones.

30 La espectroscopia por aniquilación de positrones es una técnica en la que se mide el período comprendido entre la incidencia de un positrón en una muestra a la aniquilación del mismo (en el orden de varios cientos de picosegundos a varias decenas de nanosegundos) y se evalúa la información tal como el tamaño de los poros en el intervalo de 0,1 a 10 nm, densidad del número de los mismos y distribución de tamaños de los mismos de forma no destructiva basada en la duración de la aniquilación. Los detalles de dichas medidas se describen, por ejemplo, en Jikken Kagaku Koza (Experimental Chemistry Course), 4ª edición, Vol. 14, página 485, editado por La Sociedad Química de Japón; Maruzen (1992).

35 Este procedimiento se clasifica en dos tipos dependiendo del tipo de la fuente del haz de positrones. Uno de ellos es el procedimiento de ^{22}Na que usa un isótopo radiactivo (^{22}Na), y el procedimiento es adecuado para la valoración del poro de la resina, polvo, fibra, fluido, etc. El otro es un procedimiento de haz de positrones que usa un haz de positrones emitido a partir de un acelerador de electrones de tipo haz como la fuente del haz de positrones, y el procedimiento es útil para la evaluación del poro en películas delgadas con un espesor de aproximadamente varios cientos de nm formados sobre diversos sustratos. Particularmente, el último procedimiento de haz de positrones es más preferente como el procedimiento para medir la capa funcional de separación de una membrana semipermeable de material compuesto, debido a que, incluso en el caso en el que una membrana semipermeable de material compuesto sea una muestra a medir, la capa funcional de separación se puede medir solamente manteniendo la muestra en un estado seco, sin necesidad de ningún tratamiento especial tal como la separación de la capa funcional de separación a partir de la membrana semipermeable de material compuesto.

45 En el procedimiento de haz de positrones, la zona de medida en la dirección de profundidad desde la superficie de la muestra se ajusta por la cantidad de energía del haz de positrones que se hace incidir sobre la muestra. Con el aumento de energía, una porción más profunda a partir de la superficie de la muestra se incluye 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 de material compuesto, la zona con una profundidad de 50 a 150 nm a partir de la

superficie de la muestra normalmente se mide cuando incide un haz de positrones con una energía de aproximadamente 1 keV. Además, para una capa funcional de separación con un espesor de aproximadamente 150 a 300 nm, se puede medir selectivamente la porción central de la capa funcional de separación.

- 5 Un positrón y un electrón se combinan entre sí mediante la fuerza de Coulomb para formar un positronio, Ps, que es un átomo neutro de tipo hidrógeno. Ps contiene *para*-positronio, p-Ps, y *orto*-positronio, o-Ps, dependiendo de si los espines del positrón y del electrón son antiparalelos o paralelos. Las dos especies se forman en una relación de 1:3 determinada por las estadísticas del espín. La duración media de cada especie es 125 ps para p-Ps y 140 ns para o-Ps, respectivamente. En una sustancia en un estado agregado, la probabilidad de superposición de o-Ps con otro electrón distinto al que se combina en sí mismo, cuyo fenómeno se denomina aniquilación por captación, aumenta, dando como resultado la reducción de la duración media de o-Ps a varios ns. Ya que la aniquilación de o-Ps en un material aislante se debe a la superposición de o-Ps con el electrón existente en la pared del poro del material, cuanto menor es el tamaño del poro, mayor es el aumento de la velocidad de aniquilación. Específicamente, la duración de la aniquilación τ de o-Ps se puede relacionar con el tamaño de los poros existentes en un material aislante.
- 15 La duración de la aniquilación τ debida a la aniquilación por captación que se ha descrito anteriormente de o-Ps puede tener su origen en el resultado analítico del cuarto componente obtenido al dividir la curva de la duración de la aniquilación de positrones medido por espectroscopia por aniquilación de positrones en cuatro componentes de conformidad con el programa de mínimos cuadrados no lineal, POSITRONFIT (sus detalles se describen, por ejemplo, en P. Kierkegaard, y col, Computer Physics Communications, Vol. 3, página 240, North Holland Publishing Co. (1972)).

25 El radio medio del poro R en la capa funcional de separación de la membrana semipermeable de material compuesto de la presente invención se ha obtenido mediante la siguiente ecuación (6) basada en la duración de la aniquilación de positrones τ que se ha descrito anteriormente. La ecuación (6) representa la relación para el caso en el que se supone que o-Ps está presente en un poro con un radio R en una capa electrónica con un espesor de ΔR , mediante el cual se determina empíricamente que ΔR es 0,166 nm (sus detalles se describen en Nakanishi y col., Journal of Polymer Science, Parte B: Polymer Physics, Vol. 27, página 1419, John Wiley & Sons, Inc. (1989).

$$\tau^{-1} = 2 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right] \quad (6)$$

30 El contenido libre en la capa funcional de separación de la membrana semipermeable de material compuesto de la presente invención se puede obtener mediante el siguiente procedimiento. Suponiendo que el radio medio del poro de la capa funcional de separación de la membrana semipermeable de material compuesto obtenido por el procedimiento que se ha descrito anteriormente sea R (nm), el volumen de poro medio de esfera aproximada V (nm³) se puede representar como $V = (4\pi R^3)/3$. A partir de este volumen, el contenido libre (% en nm³) en la capa funcional de separación de la membrana semipermeable de material compuesto se puede representar por V x I. Aquí, I es la relación (%) de o-Ps con relación al número total de de positrones incidentes. Algunos ejemplos de uso del contenido libre V x I se desvelan, por ejemplo, en la literatura de Nakanishi que se ha descrito anteriormente, etc.

35 Para que una membrana semipermeable de material compuesto tenga suficiente capacidad de eliminación de soluto así como volumen de agua permeada, el radio medio del poro es preferentemente de 0,25 nm a 0,35 nm, y el contenido libre es preferentemente del 0,2 a 0,3 % en nm³ como se ha descrito anteriormente. Cuando dichos intervalos se satisfacen, la membrana permeable compuesta presenta una elevada relación de eliminación para un soluto sin disociar en la región neutra tal como ácido bórico, y mantiene un volumen suficiente de agua permeada.

A continuación, los procedimientos para producir la membrana semipermeable de material compuesto de la presente invención se describen a continuación.

45 La estructura principal de la capa funcional de separación que constituye la membrana semipermeable de material compuesto se puede formar, por ejemplo, sobre la superficie de una película de sustrato poroso, por policondensación interfacial de una solución acuosa que comprende la amina polifuncional que se ha descrito anteriormente y una solución de un disolvente orgánico inmiscible en agua que comprende haluro de ácido polifuncional.

50 La concentración de la amina polifuncional en la solución acuosa que comprende 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 puede obtener capacidad de eliminación de sal y permeabilidad al agua suficientes. La solución acuosa que comprende amina polifuncional puede contener cualquier otro tensioactivo, disolvente orgánico, compuesto alcalino y antioxidante que no interfieren con 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 un catalizador para la policondensación interfacial, y su adición al sistema de reacción puede promover la policondensación interfacial.

5 Para realizar la policondensación interfacial en la película de sustrato poroso, la solución acuosa que se ha descrito anteriormente de amina polifuncional se pone en contacto primero con la película. Preferentemente, la solución se pone en contacto uniforme y continuamente con la superficie de la película. Específicamente, por ejemplo, la película de sustrato poroso se puede revestir 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 segundo a 10 minutos, y más preferentemente de 10 segundos a 3 minutos.

10 Después de poner en contacto la solución acuosa que comprende amina polifuncional con la película de sustrato poroso, la película se deshidrata bien de manera que no permanezcan gotas de líquido en la película. La buena deshidratación puede inhibir la disminución del rendimiento de la película de modo que algunas gotas de líquido que permanecen en la película se convierten en defectos faciales. La deshidratación se puede realizar, por ejemplo, como se describe en el documento JP-A-2-78428. Específicamente, la película de sustrato poroso, después de ponerse en contacto con la solución acuosa que comprende amina polifuncional, se mantiene en posición vertical para que el exceso de solución acuosa fluya espontáneamente hacia abajo; o se expone al aire de nitrógeno o similar que se sopla hacia ella a través de una boquilla de aire para deshidratarla de este modo de manera forzada. Después de deshidratar de este modo, la superficie de la película se puede secar para eliminar una parte del agua en la solución acuosa.

20 A continuación, la película de sustrato, después de ponerla en contacto de este modo con la solución acuosa que comprende amina polifuncional, se pone en contacto adicionalmente con una solución de disolvente orgánico que comprende un haluro de ácido polifuncional para formar de este modo la estructura principal de una capa funcional de separación reticulada que comprende poliamida por medio de policondensación interfacial.

25 La concentración del 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 0,02 a un 2,0 % en peso. Cuando la concentración está dentro de este intervalo, se puede obtener una relación de reacción suficiente y se pueden inhibir las reacciones secundarias. Además, un catalizador de acilación, tal como *N,N*-dimetilformamida se añade preferentemente a la solución de disolvente orgánico para promover de este modo la policondensación interfacial.

30 Preferentemente, el disolvente orgánico es inmisible en agua, se disuelve en haluros de ácido, y no rompe la película de sustrato poroso. Para ello, se puede emplear uno cualquiera de compuestos inertes a amino y haluros de ácido. Los ejemplos preferentes incluyen compuestos de hidrocarburos, tales como *n*-hexano, *n*-octano, y *n*-decano.

Un procedimiento para poner en contacto la disolución de disolvente orgánico que comprende haluro de ácido polifuncional con la fase de la solución acuosa de compuesto amino se puede realizar de la misma manera que el procedimiento para revestir la película de sustrato poroso con la solución acuosa que comprende amina polifuncional.

35 Después de poner en contacto la solución de disolvente orgánico que comprende haluro de ácido con la fase de la solución acuosa de compuesto amino por policondensación interfacial para formar una capa funcional de separación que comprende poliamida reticulada en la película de sustrato poroso de la manera que ha indicado anteriormente, es preferente que el exceso de disolvente se retire de la película. Para eliminarlo, por ejemplo, la película se mantiene de forma vertical de manera que se hace que el exceso de disolvente orgánico fluya espontáneamente hacia abajo.

40 La membrana semipermeable de material compuesto obtenida mediante el procedimiento anterior puede tener mejor capacidad de eliminación y permeabilidad al agua de la membrana semipermeable de material compuesto por adición de una etapa de tratamiento con agua caliente de 50 a 150 °C, preferentemente de 70 a 130 °C, durante 1 segundo a 10 minutos, preferentemente de 1 a 8 minutos, o similar.

45 Por otro lado, la membrana semipermeable de material compuesto, en la que un grupo ácido alifático se une adicionalmente a la capa funcional de separación, tiene un rendimiento adecuado. Dicha membrana semipermeable de material compuesto se produce, por ejemplo, poniendo en contacto una solución de disolvente orgánico que comprende el haluro de ácido polifuncional que se ha descrito anteriormente y haluro de ácido alifático diferente con la película de sustrato después del contacto de la solución acuosa anterior de haluro de ácido polifuncional, o de la puesta en contacto del haluro de ácido polifuncional que se ha descrito anteriormente con la película de sustrato después del contacto de la solución acuosa anterior de haluro de ácido polifuncional para formar una capa funcional de separación que comprende poliamida reticulada sobre una película de sustrato poroso por medio de policondensación interfacial, después de poner en contacto adicionalmente una solución de disolvente orgánico que comprende haluro de ácido alifático que es diferente del haluro de ácido polifuncional que se ha descrito anteriormente.

55 En este caso, la concentración del 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 de un 0,01 % en peso o superior, se puede obtener una velocidad de reacción suficiente. Cuando

es de un 10 % en peso o inferior, las reacciones secundarias se pueden inhibir.

Además, cuando la capa funcional de separación se forma por mezcla del haluro de ácido polifuncional con el haluro de ácido alifático en una única solución de disolvente orgánico, la concentración del haluro de ácido alifático es preferentemente de un 5 % en moles a un 50 % en moles, más preferentemente de un 10 % en moles a un 30 % en moles, para el haluro de ácido polifuncional. Cuando la concentración es de un 5 % en moles o superior, se puede obtener suficientemente la capacidad de eliminación. Cuando es de un 50 % en moles o inferior, se puede inhibir la disminución de la capacidad de eliminación de sal y el caudal de permeación.

En la presente invención, una capa funcional de separación de poliamida reticulada formada por policondensación interfacial de una solución acuosa de amina polifuncional y una solución de disolvente orgánico que contiene el haluro de ácido polifuncional se pone en contacto con un material orgánico soluble en agua para formar una membrana semipermeable de material compuesto. El procedimiento de poner en contacto el material orgánico soluble en agua con la capa funcional de separación de poliamida reticulada no está particularmente limitado. El procedimiento incluye, por ejemplo, un procedimiento de inmersión de toda una membrana semipermeable en un material orgánico soluble en agua o un procedimiento de revestimiento de un material orgánico soluble en agua sobre la superficie de una capa funcional de separación cuando el material orgánico soluble en agua es líquido, o un procedimiento hacer pasar una membrana semipermeable en la atmósfera de un material orgánico soluble en agua cuando el material orgánico soluble en agua es gas. Además, se puede usar un procedimiento de disolución de un material orgánico soluble en agua en un disolvente que no ataca a una membrana semipermeable de material compuesto a tratar y de revestimiento de la membrana semipermeable de material compuesto a tratar con la solución, o un procedimiento de inmersión de una membrana semipermeable de material compuesto a tratar en la solución. El disolvente que no ataca a la membrana semipermeable de material compuesto a tratar es un disolvente que no disuelve ni hincha la estructura principal de la capa de la membrana semipermeable de la membrana semipermeable de material compuesto a tratar, o la capa de membrana de sustrato poroso notablemente y no afecta en gran medida al rendimiento de la película. Los ejemplos preferentes incluyen agua, alcoholes, hidrocarburos y similares. Entre estos, es preferente el uso de agua teniendo en cuenta la solubilidad del material orgánico soluble en agua, facilidad de manipulación, y la economía.

En este caso, la concentración del material orgánico soluble en agua es, preferentemente de 10 ppm a un 50 % en peso, más preferentemente de 0,01 a un 20 % en peso, basado en el disolvente. Esto se debe a que el contacto es suficiente y se puede obtener la capacidad de eliminación de boro como el efecto de la presente invención a la concentración de un 0,01 % en peso o superior, y se muestra una solubilidad suficiente hacia el disolvente y el coste se reduce a un 20 % en peso o inferior.

Para obtener un efecto suficiente por el contacto, el contacto se realiza en una atmósfera preferentemente a una temperatura de 0 °C a 100 °C. La temperatura es preferentemente 70 °C o inferior. Cuando la reacción se realiza a una temperatura superior a 100 °C, la película provoca una tendencia al encogimiento por el calor para disminuir la cantidad de permeación de agua.

El tiempo de reacción es preferentemente de 10 segundos a 500 horas. Cuando el tiempo de reacción es inferior a 10 segundos, la reacción no avanza suficientemente y, cuando es de más de 500 horas, la eficacia en la producción se ve perjudicada notablemente.

Mientras que la membrana semipermeable de material compuesto se puede usar como tal, los residuos se eliminan preferentemente, por ejemplo, mediante lavado con agua antes de su uso. Es preferente lavar la membrana con agua a una temperatura de 0 a 100 °C eliminando por lo tanto el material orgánico soluble en el agua restante, etc. Además, el lavado se puede realizar por inmersión de la película de soporte en agua dentro del intervalo de temperaturas que se ha descrito anteriormente, o por soplado de agua dentro de dicho intervalo. Cuando la temperatura del agua usada es inferior a 0 °C, los compuestos de amina o de material orgánico soluble en agua permanecen en la membrana semipermeable de material compuesto con una tendencia a disminuir la cantidad de permeación de agua. Además, cuando el lavado se realiza a una temperatura que supera 100 °C usando un autoclave o vapores, la membrana provoca la tendencia al encogimiento por calor para disminuir también la cantidad de filtración de agua.

Además, también es preferente poner en contacto posteriormente la membrana con una solución acuosa que contiene cloro a un pH de 6 a 13 bajo una presión normal para mejorar la relación de eliminación y la permeabilidad al agua de la película.

La membrana semipermeable de material compuesto de la presente invención formada de este modo es favorable para una espiral, elemento de membrana semipermeable de material compuesto, en la que la membrana de la presente invención se enrolla alrededor de un tubo colector de agua que tiene un gran número de agujeros formados a través del mismo, junto con un material de paso de agua corriente tal como una red de plástico y un material de paso del agua permeada tal como un tejido 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 contenedor de presión para preparar un módulo de membrana semipermeable de material compuesto.

En la presente invención, se puede usar un procedimiento de inmersión de un elemento de membrana osmótica (por ejemplo, membranas de tipo sobre conectadas a un tubo colector de agua y enrolladas en espiral) en una solución acuosa que contiene un material orgánico soluble en agua a una temperatura normal. Mientras que el tiempo de inmersión es diferente dependiendo de la temperatura, es preferentemente de 1 segundo a 500 horas, más preferentemente de 10 segundos a 24 horas. Cuando el tiempo de inmersión es inferior a 1 segundo, el efecto de mejora de la relación de eliminación de boro que se ha descrito anteriormente no se puede alcanzar de forma satisfactoria, y cuando supera 500 horas, la mejora de la relación de eliminación de boro se satura para que necesite un largo período de tiempo innecesariamente. Además, en la presente invención, el tratamiento con la solución acuosa que contiene el material orgánico soluble en agua también se puede realizar mediante el ensamblaje de un módulo de membrana osmótica inversa y luego hacer pasar una solución acuosa que contiene el material orgánico soluble en agua bajo presión.

La membrana semipermeable de material compuesto y su elemento y módulo se pueden combinar con una bomba para la alimentación de agua corriente a la misma y con un equipo para el tratamiento previo de agua corriente para la construcción de un equipo de separación de fluidos. Mediante el uso del equipo de separación, el agua corriente se puede separar del 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.

Cuando la presión de operación en el equipo de separación de fluidos es elevada, la relación de eliminación de boro se vuelve elevada, pero la energía necesaria para la operación también se hace elevada. Por lo tanto, considerando la durabilidad de la membrana semipermeable de material compuesto, la presión de operación bajo la que se conduce el agua corriente para que pase a través de la membrana es preferentemente de 1,0 a 10 MPa. Cuando la temperatura del agua corriente a tratar es elevada, la relación de eliminación de boro aumenta; pero cuando la temperatura es baja, el caudal de permeación de la membrana disminuye. Por lo tanto, la temperatura es preferentemente de 5 °C a 45 °C. Cuando el pH del agua corriente es elevado, el boro en el agua corriente se disocia en un ión boruro de modo que la relación de eliminación de boro aumenta. Sin embargo, el agua muy salobre tal como el agua de mar puede formar incrustaciones de magnesio y un agua con un pH elevado puede deteriorar la membrana. Por lo tanto, es preferente que el equipo funcione en una región neutra.

La presente invención se explica a continuación en detalle en base a los Ejemplos y a los Ejemplos Comparativos. A menos que se indique lo contrario, "%" es "% en peso".

Las medidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se realizaron como sigue a continuación:

Relación de eliminación de sal:

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

Relación de eliminación de sal

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

Caudal de permeación de la membrana:

Se aplica agua de mar a una membrana semipermeable de material compuesto, y la cantidad (m³) del permeado a través de los m² de la membrana por día indica el caudal de permeación de la membrana (m³/m²/día).

Relación de eliminación de boro:

Las concentraciones de boro en el agua corriente y en el permeado se miden con un espectrofotómetro de emisión ICP, y la eliminación de boro se determina como sigue a continuación:

Relación de eliminación de boro

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

Coefficiente de transmisión salina:

El coeficiente de transmisión salina se determina de acuerdo con la siguiente fórmula que se describe en el Compendium of Membrane Separation Technology (Maku Shori Gijyutsu Taikei), El primer volumen, página 171,

editado por Masayuki Nakagaki, publicado por Fuji-technosystem (1991):

Coefficiente de transmisión salina (m/s)

$$= \{(100 - \text{relación de eliminación de sal}) / \text{relación de eliminación de sal}\}$$

$$\times \text{caudal de permeación de la membrana} \times 115,7 \times 10^{-7}$$

Espectroscopía por aniquilación de positrones mediante el procedimiento de haz de positrones:

5 Cuando la espectroscopía por aniquilación de positrones de la capa funcional de separación en la membrana semipermeable de material compuesto se mide sin ningún tratamiento, la medida se puede realizar usando un procedimiento de haz de positrones como sigue a continuación. Específicamente, la capa funcional de separación se seca a presión reducida a temperatura ambiente, y se recorta un cuadrado de 1,5 cm x 1,5 cm como una muestra de ensayo. En un dispositivo para espectroscopía por aniquilación de positrones que corresponde a la membrana
10 Physics and Chemistry, 58, 603, Pergamon (2000)), la muestra de ensayo se mide a una intensidad del haz de 1 keV y una temperatura ambiente *al vacío* y a un número total de cuentas de 5.000.000 con un contador de centelleo fabricado con bifluoruro de bario usando a fotomultiplicador, y el análisis se realiza con POSITRONFIT. El radio de poro medio R, el volumen de poro medio V, la intensidad relativa I y el contenido libre V x I se pueden analizar a partir de la duración media τ del cuarto componente obtenido mediante el análisis.

15 Abreviaturas:

Las siguientes abreviaturas se usan en las siguientes Tablas.

| | | |
|----|-----------------|---|
| | PoliAm: | poliamina polifuncional |
| | MonoAm: | amina monofuncional |
| | AcH (Ar): | haluro de ácido polifuncional |
| 20 | AcH (Al): | haluro de ácido alifático |
| | PEG20000: | polietilenglicol (peso medio de la molécula: aproximadamente 20000) |
| | mPDA: | metafenilendiamina |
| | TMC: | cloruro de trimesoilo |
| | OC: | cloruro de oxalilo |
| 25 | MA: | metilamina |
| | EA: | etilamina |
| | TPC: | cloruro de tereftaloilo |
| | AC: | cloruro de acetilo |
| | FC: | cloruro de fumarilo |
| 30 | SC: | cloruro de succinilo |
| | ϵ -CL: | ϵ - caprolactama |

Ejemplos de Referencia 1 y 2

Una solución de polisulfona al 15,3 % en *N,N*-dimetilformamida (DMF) se vertió sobre tejido de poliéster sin tejer (permeabilidad: de 0,5 a 1 ml/cm²·seg) a temperatura ambiente (25 °C) hasta un espesor de 200 μ m, después se
35 sumergió inmediatamente en agua pura y se dejó en ella durante 5 minutos para preparar una película de sustrato poroso. La película de sustrato poroso formada de este modo (espesor: de 210 a 215 μ m) se sumergió en una solución acuosa de amina que contenía la amina polifuncional que se describe en la Tabla 1 durante 2 minutos, después se retiró gradualmente en la dirección vertical, expuesta al soplado de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para eliminar por lo tanto el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y después se aplicó
40 una solución de *n*-decano que contenía el haluro de ácido polifuncional que se describe en la Tabla 1, para humedecer completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. Después, la película se sujetó verticalmente durante 2 minutos para eliminar el exceso de solución en ella y se deshidrató. Después, 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 tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/litro, durante 2 minutos, y a continuación
45 en una solución acuosa que tenía una concentración de hidrogenosulfito sódico de 1.000 mg/litro para reducir y eliminar el exceso de hipoclorito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente a 95 °C durante 2 minutos. Las membranas semipermeables compuestas obtenidas de este modo se evaluaron, y el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 1.

50 **Ejemplo de Referencia 3**

Una membrana semipermeable de material compuesto se produjo de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 2, excepto en que se realiza sin sumergir una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había

controlado para tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/litro, durante 2 minutos. Las membranas semipermeables compuestas obtenidas de este modo se evaluaron, el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| Ej. de Ref. | Poli Am | Mono Am | AcH-Ar | AcH-AI (relación molar por AcH-Ar) | Caudal de permeación de la membrana (m ³ /m ² /d) | Relación de eliminación de sal (%) | Relación de eliminación de boro (%) | Coeficiente de transmisión salina (x 10 ⁻⁸ m/s) |
|-------------|---------------|---------|---------------|------------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 1 | mPDA al 3,4 % | Ninguno | TMC al 0,15 % | Ninguno | 1,05 | 99,88 | 89,70 | 1,46 |
| 2 | | | | OC al 0,014 % (20 % en moles) | 0,62 | 99,81 | 93,28 | 1,37 |
| 3 | | | | OC al 0,014 % (20 % en moles) | 0,49 | 99,74 | 93,70 | 1,48 |

5

Ejemplos 1 a 22

Un material orgánico soluble en agua descrito en la Tabla 2 se disolvió en agua para alcanzar una concentración definida para preparar una solución. Si fuera necesario, se añadió un 10 % de alcohol isopropílico. Cada una de las membranas semipermeables compuestas obtenidas en los Ejemplos de Referencia 1 a 3 se sumergió en esta solución acuosa a temperatura ambiente durante un tiempo definido. A continuación, la membrana se lavó con agua pura para obtener una nueva membrana semipermeable de material compuesto. Las membranas semipermeables compuestas obtenidas de este modo se evaluaron, y el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 2.

15 Ejemplo 23

La membrana permeable compuesta obtenida en el Ejemplo de Referencia 3 se sumergió en una solución acuosa de glutaraldehído al 1 % a temperatura ambiente durante 60 minutos. Después, se lavó con agua pura, y se sumergió en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/litro, durante 2 minutos, y después en una solución acuosa que tenía una concentración de hidrogenosulfito sódico de 1.000 mg/litro para reducir y eliminar el exceso de hipoclorito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente a 95 °C durante 2 minutos. La membrana semipermeable de material compuesto obtenida de este modo se evaluó, y el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 2.

25

Tabla 2

| Ej | Membrana contactada (Ej. de Ref.) | Material orgánico soluble en agua | Conc. (%) | Tiempo de contacto (min) | Caudal de permeación de la membrana (m ³ /m ² /d) | Relación de eliminación de sal (%) | Relación de eliminación de boro (%) | Coefficiente de transmisión salina (x 10 ⁻⁹ m/s) |
|----|-----------------------------------|------------------------------------|-----------|--------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 | 1 | cloruro de benzalconio | 0,1 | 30 | 0,39 | 99,82 | 96,28 | 0,81 |
| 2 | 1 | cloruro de cetiltrimetilamonio | 0,1 | 30 | 0,43 | 99,84 | 95,66 | 0,80 |
| 3 | 1 | cloruro de tri-n-octilmetil-amonio | 0,1 | 30 | 0,39 | 99,86 | 95,73 | 0,63 |
| 4 | 1 | glutaraldehído | 1 | 60 | 0,53 | 99,91 | 95,94 | 0,55 |
| 5 | 3 | glioxal | 0,1 | 60 | 0,29 | 99,78 | 95,26 | 0,74 |
| 6 | 3 | PEG20000 | 0,1 | 60 | 0,26 | 99,84 | 95,05 | 0,48 |
| 7 | 3 | acroleína | 0,1 | 60 | 0,18 | 99,73 | 97,59 | 0,56 |
| 8 | 3 | crotonaldehído | 0,1 | 60 | 0,29 | 99,71 | 95,41 | 0,98 |
| 9 | 3 | glutaraldehído | 0,1 | 60 | 0,23 | 99,75 | 96,70 | 0,67 |
| 10 | 3 | malonaldehído tetrametil acetal | 0,1 | 60 | 0,36 | 99,60 | 95,08 | 1,67 |
| 11 | 3 | furfural | 0,1 | 60 | 0,39 | 99,78 | 95,26 | 0,99 |
| 12 | 3 | paraformaldehído | 0,1 | 60 | 0,28 | 99,79 | 95,78 | 0,68 |
| 13 | 3 | 2-cloromalonaldehído | 0,1 | 60 | 0,29 | 99,63 | 95,89 | 1,25 |
| 14 | 3 | fumaraldehído bis-(dimetilacetal) | 0,1 | 60 | 0,32 | 99,67 | 96,32 | 1,23 |
| 15 | 3 | metacroleína | 0,1 | 60 | 0,25 | 99,71 | 96,44 | 0,84 |
| 16 | 3 | 2,4-hexadienal | 0,1 | 60 | 0,36 | 99,60 | 95,11 | 1,67 |
| 17 | 2 | glutaraldehído | 1 | 60 | 0,53 | 99,89 | 96,18 | 0,68 |
| 18 | 2 | acroleína | 1 | 60 | 0,40 | 99,91 | 97,18 | 0,42 |
| 19 | 2 | etilenglicol diglicidil éter | 1 | 60 | 0,53 | 99,89 | 95,56 | 0,68 |
| 20 | 2 | o-ftalaldehído | 1 | 60 | 0,48 | 99,90 | 96,74 | 0,56 |
| 21 | 2 | glutaraldehído | 1 | 14400 | 0,19 | 99,88 | 98,64 | 0,26 |
| 22 | 2 | cloruro de benzalconio | 1 | 60 | 0,32 | 99,65 | 96,67 | 1,30 |
| 23 | 3 | glutaraldehído | 1 | 60 | 0,42 | 99,79 | 95,61 | 1,02 |

Ejemplos Comparativos 1 a 10

5 La membrana permeable compuesta obtenida en el Ejemplo de Referencia 1 se sumergió en una solución acuosa de un 0,1 % de cada uno de los compuestos solubles en agua que se describen en la Tabla 3 a temperatura ambiente durante 1 hora, seguido de lavado con agua pura para obtener un nuevo compuesto permeable. Las membranas semipermeables compuestas obtenidas de este modo se evaluaron, y el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

| Ej. Com p. | Membrana contactada (Ej. de Ref.) | Material orgánico soluble en agua | Conc. (%) | Caudal de permeación de la membrana (m ³ /m ² d) | Relación de eliminación de sal (%) | Relación de eliminación de boro (%) | Coefficiente de transmisión salina (x 10 ⁻⁹ m/s) |
|------------|-----------------------------------|---|-----------|--|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 | Ej. de Ref. 1 | anhídrido acético | 0,1 | 0,65 | 99,69 | 92,78 | 2,34 |
| 2 | | anhídrido glutámico | 0,1 | 0,64 | 99,69 | 92,89 | 2,30 |
| 3 | | anhídrido succínico | 0,1 | 0,65 | 99,65 | 92,53 | 2,64 |
| 4 | | anhídrido maleico | 1 | 0,70 | 99,64 | 90,72 | 2,93 |
| 5 | | bianhídrido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico | 0,1 | 0,68 | 99,41 | 91,19 | 4,67 |
| 6 | | acrilato de metilo | 0,1 | 0,76 | 99,54 | 90,81 | 4,06 |
| 7 | | acrilato de hidroxietilo | 0,1 | 0,79 | 99,47 | 90,32 | 4,87 |
| 8 | | acrilamida | 0,1 | 0,78 | 99,30 | 90,58 | 6,36 |
| 9 | | N-isopropilacrilamida | 0,1 | 0,80 | 99,24 | 89,91 | 7,09 |
| 10 | | ácido 2-acrilamido-2-metil sulfónico | 0,1 | 0,81 | 99,14 | 89,26 | 8,13 |

Ejemplos Comparativos 11, 12 y 15 a 22

- 5 La misma película de sustrato poroso que en los Ejemplos de Referencia 1 y 2 se sumergió en una solución acuosa en la que se disolvieron la amina y el aditivo que se describen en la Tabla 4, durante 2 minutos, después se retiró gradualmente en la dirección vertical, se expuso a soplado de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para eliminar de este modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y después se aplicó una solución de haluro de ácido aromático polifuncional y de haluro de ácido alifático en una mezcla de n-decano a las concentraciones que se describen en la Tabla 4 para humedecer completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se sujetó verticalmente durante 1 minuto y se deshidrató. Después, se secó al aire para eliminar el disolvente de decano, y a continuación se lavó con agua corriente del grifo para eliminar los compuestos químicos que permanecían en la película. A continuación, 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 tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/litro, durante 2 minutos, y después en una solución acuosa que contenía 1.000 mg/litro de hidrogenosulfito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente a 95 °C durante 2 minutos.
- 10
- 15 Las membranas semipermeables compuestas obtenidas de este modo se evaluaron, y el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro, y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 4.

Ejemplos Comparativos 13 y 14

- 20 La misma película de sustrato poroso que en los Ejemplos de Referencia 1 y 2 se sumergió en una solución acuosa de amina que contenía la amina polifuncional que se describe en la Tabla 4 durante 2 minutos, después se retiró gradualmente en la dirección vertical, se expuso a soplado de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para eliminar de este modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó una solución de n-decano que contenía cloruro de trimesoilo al 0,12 % y cloruro de tereftaloilo al 0,18 % para humedecer completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se sujetó verticalmente durante 2 minutos y se deshidrató para eliminar de ese modo el exceso de solución de la película de sustrato. Después, una solución acuosa de amina que contenía la amina monofuncional que se describe en la Tabla 4 y se aplicó dodecil sulfato sódico al 0,3 %. A continuación, se secó al aire para eliminar el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y se lavó a continuación con agua caliente del grifo a 90 °C. A continuación, se sumergió en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/litro, durante 2 minutos, y después en una solución acuosa que contenía 1.000 mg/litro de hidrogenosulfito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente a 95 °C durante 2 minutos.
- 25
- 30
- 35 Las membranas semipermeables compuestas obtenidas de este modo se evaluaron, y el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro, y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

| Ej. Comp. | Poli Am | MonoAm | AcH-Ar | AcH-AI (relación molar por AcH-Ar) | Caudal de permeación de la membrana (m ³ /m ² /d) | Relación de eliminación de sal (%) | Relación de eliminación de boro (%) | Coeficiente de transmisión salina (x 10 ⁻⁸ m/s) |
|-----------|---------------|-------------|---------------|------------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| 11 | mPDA al 2,9 % | MA al 0,5 % | TMC al 0,12 % | Ninguno | 0,60 | 99,70 | 94,20 | 2,09 |
| 12 | | EA al 0,5 % | | | 0,70 | 99,70 | 93,10 | 2,44 |
| 13 | mPDA al 3,4 % | MA al 1,0 % | TPC al 0,18 % | | 0,60 | 99,60 | 93,80 | 2,79 |
| 14 | | EA al 1,0 % | | | 0,60 | 99,60 | 93,20 | 2,79 |

| | | | | | | | | |
|----|---------------------|---------|------------------|---|------|-------|-------|------|
| 15 | mPDA al 3,4 % | Ninguno | TMC al 0,15 % | OC al 0,0022 % (3 % en moles) | 0,82 | 99,92 | 92,25 | 0,76 |
| 16 | | | | OC al 0,0036 % (5 % en moles) | 0,69 | 99,90 | 92,95 | 0,80 |
| 17 | | | | OC al 0,0072 % (10 % en moles) | 0,93 | 99,90 | 92,63 | 1,08 |
| 18 | | | | OC al 0,022 % (30 % en moles) | 0,50 | 99,82 | 94,01 | 1,04 |
| 19 | | | | OC al 0,036 % (50 % en moles) | 0,57 | 99,71 | 93,26 | 1,92 |
| 20 | | | | AC al 0,0044 % (10 % en moles) | 1,07 | 99,92 | 91,35 | 0,99 |
| 21 | | | | FC al 0,0086 % (10 % en moles) | 0,88 | 99,88 | 92,42 | 1,22 |
| 22 | | | | SC al 0,0087 % (10 % en moles) | 0,85 | 99,89 | 92,15 | 1,08 |

Ejemplos Comparativos 23 a 28

- 5 La misma película de sustrato poroso que en los Ejemplos de Referencia 1 y 2 se sumergió en una solución acuosa en la que se disolvieron las aminas y los aditivos que se describen en la Tabla 4, durante 2 minutos, después se retiró gradualmente en la dirección vertical, se expuso a soplado de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para eliminar de este modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó una solución de haluro de ácido aromático polifuncional y de haluro de ácido alifático en una mezcla de n-decano a las concentraciones que se describen en la Tabla 5 para humedecer completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se sujetó verticalmente durante 1 minuto y se deshidrató.
- 10 Después, se secó al aire para eliminar el disolvente de decano, y a continuación se lavó con agua corriente del grifo para eliminar los compuestos químicos que permanecían en la película. A continuación, 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 tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/litro, durante 2 minutos, y después en una solución acuosa
- 15 que contenía 1.000 mg/litro de hidrogenosulfito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente a 95 °C durante 2 minutos.

Las membranas semipermeables compuestas obtenidas de este modo se evaluaron, y el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro, y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

| Ej. Comp. | Poli Am | Mono Am | AcH-Ar | AcH-AI (relación molar por AcH-Ar) | Caudal de permeación de la membrana (m ³ /m ² /d) | Relación de eliminación de sal (%) | Relación de eliminación de boro (%) | Coefficiente de transmisión salina (x 10 ⁻⁸ m/s) |
|-----------|----------------|----------------|----------------|------------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|---|
| 23 | mPDA al 3,0 % | Ninguno | TMC al 0,10 % | Ninguno | 1,31 | 99,77 | 86,01 | 3,49 |
| 24 | EDA al 0,075 % | | | OC al 0,0095 % (20mol %) | 1,37 | 99,79 | 85,70 | 3,34 |
| 25 | mPDA al 2,0 % | | | Ninguno | 1,67 | 99,60 | 86,22 | 7,76 |
| 26 | | | | OC al 0,0095 % (20mol %) | 1,43 | 99,77 | 85,72 | 3,81 |
| 27 | mPDA al 1,5 % | ε-CL al 2,25 % | TMC al 0,075 % | Ninguno | 1,44 | 99,76 | 80,00 | 4,01 |
| 28 | | | | OC al 0,0072 % (20mol %) | 1,68 | 99,62 | 77,19 | 7,41 |

Ejemplos Comparativos 29 a 31

5 Se evaluaron el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro, y el coeficiente de transmisión salina de las membranas semipermeables compuestas preparadas mediante los procedimientos que se describen en los Ejemplos 1 a 3 en el documento JP-A-2004-243198. Los detalles se muestran a continuación.

Ejemplo Comparativo 29

10 Tafetán que tenía 30 cm de longitud y 20 cm de ancho y se fabricó con una fibra de poliéster (hilos multifilamento de 166 dtex, tanto en la urdimbre como en la trama, la densidad de ñame: la urdimbre: 35,43 líneas/cm, la trama: 26,38 líneas/cm, espesor: 160 μm) se fijó sobre una placa de vidrio, y se vertió sobre el mismo una solución de polisulfona al 15,7 % en *N,N*-dimetilformamida (DMF) a 25 °C hasta un espesor de 200 μm, después se sumergió inmediatamente en agua pura y se dejó en ella durante 5 minutos. A continuación, se trató con agua caliente a 90 °C durante 2 minutos para preparar una película de sustrato poroso (en lo sucesivo en el presente documento denominado "película de sustrato FT-PS"). La película de sustrato FT-PS tiene un espesor de 200 a 210 μm y un coeficiente de transmisión en agua pura de 0,001 a 0,003 g/cm²·seg·MPa medido a una presión de 0,1 MPa, temperatura del líquido de 25 °C y temperatura de la atmósfera de 25 °C.

15 La película de sustrato poroso FT-PS se sumergió en una solución acuosa que contenía *m*-fenilendiamina al 1 % y ε-caprolactama al 1 % durante 1 minuto, después se retiró gradualmente en la dirección vertical y se deshidrató para eliminar el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se le aplicó a una solución de mezcla de *n*-decano que contenía cloruro de trimesoilo al 0,06 % para humedecer completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se sujetó verticalmente durante 1 minuto y se deshidrató para eliminar el exceso de solución. Después, se sopló aire a 30 °C con una velocidad del viento de 8 m/s sobre la superficie de la película durante 1 minuto para eliminar el disolvente sobre la superficie de la película.

25 Una solución acuosa que contenía glutaraldehído al 1,0 % se aplicó a la superficie de la película, y se mantuvo como tal durante 2 minutos. A continuación, se sumergió en agua caliente a 90 °C durante 2 minutos, y, para mejorar el rendimiento de la membrana, se sumergió en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 500 ppm, durante 2 minutos, y después en una solución acuosa que contenía 1.000 ppm de hidrogenosulfito sódico para eliminar el hipoclorito sódico restante para obtener de este modo una membrana semipermeable de material compuesto.

Ejemplo Comparativo 30

La membrana semipermeable de material compuesto se preparó y se evaluó la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 29, excepto en que se usó formalina en lugar de glutaraldehído.

Ejemplo Comparativo 31

La membrana semipermeable de material compuesto se preparó y se evaluó la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 29, excepto en que el tratamiento térmico se realizó a 80 °C después de la aplicación de glutaraldehído al 0,4 %.

Ejemplo Comparativo 32

5 La membrana semipermeable de material compuesto se preparó y se evaluó la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 29, excepto en que no se realizó la aplicación de una solución acuosa que contenía glutaraldehído al 1,0 % a la superficie de la película y que se mantuvo durante 2 minutos.

Ejemplo Comparativo 33

10 La membrana semipermeable de material compuesto se preparó y se evaluó la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 29, excepto en que no se realizó la aplicación de una solución acuosa que contenía glutaraldehído al 1,0 % a la superficie de la película y que se mantuvo durante 2 minutos, y que no se realizó la inmersión en una solución acuosa de hipoclorito sódico que se había controlado para tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 500 ppm, durante 2 minutos para mejorar el rendimiento de la membrana.

15 Se evaluaron las membranas semipermeables compuestas de los Ejemplos Comparativos 29 a 33, y el caudal de permeación de la membrana, la relación de eliminación de sal, la relación de eliminación de boro, y el coeficiente de transmisión salina se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

| Ej. Comp. | Poli Am | Mono Am | AcH-Ar | Procedimiento de producción de la membrana | Caudal de permeación de la membrana (m ³ /m ² /d) | Relación de eliminación de sal (%) | Relación de eliminación boro (%) | Coficiente de transmisión salina (x 10 ⁻⁸ m/s) |
|-----------|---------------|---------------|---------------|--|---|------------------------------------|----------------------------------|---|
| 29 | mPDA al 1,0 % | ε-CL al 1,0 % | TMC al 0,06 % | Documento JP-A-2004-243198 | 1,65 | 99,56 | 81,57 | 8,44 |
| 30 | | | | | 1,86 | 99,62 | 77,65 | 8,21 |
| 31 | | | | | 1,42 | 99,59 | 82,22 | 6,76 |
| 32 | | | | | 1,83 | 99,44 | 75,58 | 11,92 |
| 33 | | | | | 1,02 | 99,06 | 77,31 | 11,20 |

Ejemplo 24

20 La membrana semipermeable de material compuesto preparada de la misma manera que en el Ejemplo de Referencia 1 se sumergió en una solución acuosa de glutaraldehído al 0,1 % durante 1 hora, y se lavó con agua pura para preparar de este modo una membrana semipermeable de material compuesto. La espectroscopía por aniquilación de positrones mediante el procedimiento de haz de positrones y la evaluación de la permeabilidad de la membrana se realizaron para esta membrana semipermeable de material compuesto. Los resultados se muestran en la Tabla 7 y en la Figura 1.

Ejemplo Comparativo 34

25 La misma película de sustrato poroso de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 se sumergió en una solución acuosa de mPDA al 3,4 % durante 2 minutos, después se retiró gradualmente en la dirección vertical, se expuso a soplado de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para eliminar de este modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, a continuación se aplicó a una solución de TMC al 0,165 % en n-decano para humedecer completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se sujetó verticalmente durante 1 minuto y se deshidrató. Después, se secó al aire para eliminar el disolvente de decano, y a continuación se lavó con agua corriente del grifo para eliminar los compuestos químicos que permanecían en la película. A continuación, 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 tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 200 mg/litro, durante 2 minutos, y después en una solución acuosa que contenía 1.000 mg/litro de hidrogenosulfito sódico. Además, la película se lavó de nuevo con agua caliente a 95 °C durante 2 minutos. La espectroscopía por aniquilación de positrones y la evaluación de la permeabilidad de la membrana de la membrana semipermeable de material compuesto obtenida de este modo se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 24 y los resultados se muestran en la Tabla 7 y en la Figura 1.

40

Ejemplo Comparativo 35

La misma película de sustrato poroso que en los Ejemplos de Referencia 1 y 2 se sumergió en una solución acuosa de triaminobenceno al 0,55 %, mPDA al 1,45 % y etilendiamina al 0,15 % durante 2 minutos, a continuación se retiró gradualmente en la dirección vertical, se expuso a soplado de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para eliminar de este modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó una solución de TMC al 0,0675 % y de cloruro tereftaloilo al 0,0825 % en n-decano para humedecer completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se sujetó verticalmente durante 1 minuto y se deshidrató. Después, se secó al aire para eliminar el disolvente de decano, se sumergió en una solución acuosa de carbonato sódico al 1 % y de dodecil sulfato sódico al 0,3 % durante 5 minutos, y a continuación se lavó con agua corriente del grifo para eliminar los compuestos químicos que permanecían en la película. A continuación, 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 tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 500 mg/ litro, durante 2 minutos, y después en una solución acuosa que contenía 1.000 mg/litro de hidrogenosulfito sódico.

La espectroscopía por aniquilación de positrones y la evaluación de la permeabilidad de la membrana de la membrana semipermeable de material compuesto obtenida de este modo se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 24 y los resultados se muestran en la Tabla 7 y en la Figura 1.

Ejemplo Comparativo 36

La misma película de sustrato poroso de los Ejemplos de Referencia 1 y 2 se sumergió en una solución acuosa de triaminobenceno al 0,46 %, mPDA al 1,2 %, etilendiamina al 0,12 % y ϵ -caprolactama al 1 % durante 2 minutos, a continuación se retiró gradualmente en la dirección vertical, se expuso a soplado de nitrógeno a partir de una boquilla de aire para eliminar de este modo el exceso de solución de la superficie de la película de sustrato, y a continuación se aplicó una solución de TMC al 0,1 % en n-decano para humedecer completamente su superficie, y se mantuvo como tal durante 1 minuto. A continuación, la película se sujetó verticalmente durante 1 minuto y se deshidrató. Después, se secó al aire para eliminar el disolvente de decano, se sumergió en una solución acuosa de carbonato sódico al 1 % y dodecil sulfato sódico al 0,3 % durante 5 minutos, y a continuación se lavó con agua corriente del grifo para eliminar los compuestos químicos que permanecían en la película. A continuación, 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 tener un pH de 7 y una concentración de cloro de 500 mg/litro, durante 2 minutos, y después en una solución acuosa que contenía 1.000 mg/litro de hidrogenosulfito sódico.

La espectroscopía por aniquilación de positrones y la evaluación de la permeabilidad de la membrana de la membrana semipermeable de material compuesto obtenida de este modo se realizaron de la misma manera que en el Ejemplo 24 y los resultados se muestran en la Tabla 7 y en la Figura 1.

Tabla 7

| | Duración media (ns) | Radio medio de poro R (nm) | Volumen medio del poro V (nm ³) | Intensidad relativa I (%) | Contenido libre V x I (% en nm ³) | Caudal de Permeación de la membrana (m ³ /m ² /d) | Relación de eliminación de sal (%) | Relación de eliminación de boro (%) |
|--------------|---------------------|----------------------------|---|---------------------------|---|---|------------------------------------|-------------------------------------|
| Ej. 24 | 1,95 | 0,281 | 0,093 | 3,2 | 0,297 | 0,50 | 99,7 | 95,6 |
| Ej. Comp. 34 | 2,47 | 0,325 | 0,144 | 2,2 | 0,316 | 0,68 | 99,9 | 92,1 |
| Ej. Comp. 35 | 2,38 | 0,318 | 0,135 | 2,9 | 0,391 | 0,87 | 99,7 | 86,1 |
| Ej. Comp. 36 | 1,99 | 0,285 | 0,097 | 4,8 | 0,465 | 0,96 | 99,1 | 72,9 |

Como se muestra en los resultados anteriores, la presente invención proporciona efectos en los que una membrana semipermeable de material compuesto, que tiene una relación de eliminación de boro de un 95 % o superior, se pone en contacto con un material orgánico soluble en agua.

Aplicabilidad industrial

Como se ha descrito anteriormente, la membrana semipermeable de material compuesto de la presente invención consigue una elevada eliminación de sal y una elevada transmisión del permeado, y elimina incluso las sustancias que no se pueden disociar en una región neutra, tales como boro. Por consiguiente, la membrana es favorable para el tratamiento de agua de refrigeración en plantas de energía nuclear, para el tratamiento de residuos de galvanizado y para la producción de agua potable a partir de agua salobre o agua de mar de elevada concentración.

REIVINDICACIONES

1. Una membrana semipermeable de material compuesto que comprende

- (i) una película de sustrato poroso, y
 (ii) formada sobre ella, una capa funcional de separación que comprende un producto de reacción de amina polifuncional con haluro de ácido polifuncional;

y **se caracteriza por** una relación de eliminación de boro de un 95 % o superior en la membrana que se puede obtener por contacto de la capa funcional de separación de una membrana semipermeable de material compuesto de la estructura anterior y que tiene una relación de eliminación de sal $\geq 99,5$ % o un coeficiente de transmisión salina $\leq 3 \times 10^{-8}$ m/s, con un material orgánico que tiene una solubilidad en agua de 0,01 ppm o superior y que interactúa con la capa funcional de separación, seleccionado entre

- un material que forma un enlace covalente por contacto con un grupo amino de la capa funcional de separación y que está seleccionado entre los compuestos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado entre carbonilo halogenado, formilo, alquilo halogenado, hidroxilo, oxilano e isocianato, un anhídrido de ácido, un éster, un compuesto que tiene un doble enlace de carbono y un haluro de ácido sulfónico;
- un material que interactúa electrostáticamente con la capa funcional de separación y que está seleccionado entre cloruro de alquiltrimetilamonio, cloruro de diestearildimetilbencilamonio, cloruro de estearildimetilbencilamonio, cloruro de esteariltrimetilbencilamonio, cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, cloruro de benzalconio, cloruro de tri-n-octilamonio, cloruro de bencetonio y cloruro de lauriltrimetilamonio;
- polietilenglicol con un peso molecular medio de 20.000;

en la que la relación de eliminación de boro, la relación de eliminación de sal y el coeficiente de transmisión salina se determinan mediante la permeación de agua de mar a 25 °C que tiene un pH de 6,5, una concentración de boro de 5 ppm y una concentración total de sólidos disueltos (TDS) de un 3,5 % en peso a una presión de operación de 5,5 MPa.

2. La membrana de la reivindicación 1, en la que la capa funcional de separación que tiene un radio medio de poro de 0,25-0,35 nm y un contenido librel de 0,2-0,3 % en nm^3 , medido mediante espectroscopía por aniquilación de positrones.

3. La membrana de la reivindicación 1 o 2, en la que la amina polifuncional es una amina polifuncional aromática.

4. La membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el material que forma un enlace covalente por contacto con un grupo amino que constituye la capa funcional de separación comprende un compuesto que contiene el grupo formilo o un derivado del mismo, un compuesto que contiene el grupo oxilano o un derivado del mismo, un derivado de carbonato, un derivado de carbamato o un haluro de alquilo.

5. La membrana de la reivindicación 4, en la que el compuesto que contiene el grupo formilo es un aldehído que tiene al menos dos grupos funcionales capaces de unirse a la amina mediante un enlace covalente.

6. La membrana de la reivindicación 4, en la que el compuesto que contiene el grupo oxilano es un epóxido que tiene al menos dos grupos funcionales capaces de unirse a la amina mediante un enlace covalente.

7. Un procedimiento para producir la membrana semipermeable de material compuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende:

- (i) poner en contacto amina polifuncional con haluro de ácido polifuncional sobre una película de sustrato poroso para formar por medio de policondensación una membrana semipermeable que tiene una capa funcional de separación que contiene poliamida y que tiene una relación de eliminación de sal $\geq 99,5$ % o un coeficiente de transmisión salina $\leq 3 \times 10^{-8}$ m/s; y

- (ii) poner en contacto la capa funcional de separación con un material orgánico que tiene una solubilidad en agua de 0,01 ppm o superior y que interactúa con la capa funcional de separación, y que es como se ha definido en la reivindicación 1; hasta que la relación de eliminación de boro se convierte en ≥ 95 %.

8. Un elemento de membrana semipermeable de material compuesto que comprende la membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1-6.

9. Un equipo de separación de fluidos que comprende el elemento de la reivindicación 8.

10. El uso de la membrana de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 para el tratamiento de agua que contiene boro.

FIG. 1

