

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 453**

51 Int. Cl.:

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 71/56 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.01.2012 E 12702923 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2632577**

54 Título: **Método para preparar una membrana de material compuesto de poliamida**

30 Prioridad:

24.01.2011 US 201161435501 P

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

26.11.2014

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**ROY, ABHISHEK;
JONS, STEVEN D.;
KOOB, JOSEPH D.;
PAUL, MOU;
QIU, XIAOHUA SAM y
ROSENBERG, STEVEN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 523 453 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

Método para preparar una membrana de material compuesto de poliamida

CAMPO:

5 La presente invención está dirigida en general hacia los métodos para la preparación de membranas de material compuesto de poliamida.

INTRODUCCIÓN:

Las membranas de material compuesto de poliamida se usan en una variedad de separaciones de fluidos. Una clase común de membranas incluye un soporte poroso revestido con una capa de poliamida de "película fina". La capa de película fina se puede formar por una reacción de policondensación en la interfaz entre monómeros de amina polifuncional (por ejemplo, m-fenilendiamina) y de haluro de acilo polifuncional (por ejemplo, cloruro de trimesoilo) que se revisten secuencialmente sobre el soporte a partir de disoluciones inmiscibles, véase por ejemplo el Documento de Patente de los EE.UU. de número US 4.277.344 de Cadotte. Para mejorar el rendimiento de la membrana se pueden añadir varios componentes a una o ambas de las disoluciones del revestimiento. Por ejemplo, el Documento de Patente de los EE.UU. de número US 4.259.183 de Cadotte describe el uso de combinaciones de monómeros de haluro de acilo bi y tri-funcionales, por ejemplo, cloruro de isoftaloilo o cloruro de tereftaloilo con cloruro de trimesoilo. El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 6.878.278 de Mickols describe la adición de una amplia gama de agentes complejantes a la disolución de haluro de acilo del revestimiento, que incluye varias especies que contienen fósforo. El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 2011/0049055 describe la adición de restos derivados de haluros de sulfonilo, sulfinilo, sulfenilo, sulfurilo, fosforilo, fosfonilo, fosfinilo, tiofosforilo, tiofosfonilo y carbonilo. El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 6.521.130 describe la adición de un ácido carboxílico (por ejemplo, ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos) o éster de ácido carboxílico a una o ambas disoluciones de monómero del revestimiento antes de la polimerización. Del mismo modo, los Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 6.024.873, US 5.989.426, US 5.843.351 y US 5.576.057 describen la adición de alcoholes, éteres, cetonas, ésteres, hidrocarburos halogenados, compuestos que contienen nitrógeno y compuestos que contienen azufre seleccionados con parámetros de solubilidad de 8 a 14 (cal/cm³)^{1/2} a una de las disoluciones del revestimiento. El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 2009/0107922 describe la adición de diversos "reactivos de finalización de cadena" una o ambas disoluciones del revestimiento, por ejemplo, 1,3 propano sultona, cloruro de benzoilo, 1,2-bis (bromoacetoxi) etano, etc. Los Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 4.606.943 y US 6.406.626 describen la formación de una poliamina de película fina usando una amina polifuncional y un haluro de acilo polifuncional junto con un haluro de ácido anhídrido polifuncional (por ejemplo, cloruro de ácido anhídrido trimetílico). Los Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 2009/0272692, US 2010/0062156 y US 2011/0005997, y los Documentos de Patente de números WO 2009/129354, WO 2010/120326 y WO 2010/120327 describen el uso de diversos haluros de acilo polifuncionales y sus correspondientes homólogos parcialmente hidrolizados. El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 4.812.270 de Cadotte describe el tratamiento posterior de la membrana con ácido fosfórico. El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 5582725 describe un tratamiento posterior similar con un haluro de acilo tal como cloruro de benzoilo.

RESUMEN:

La presente invención es como se establece en las reivindicaciones que se acompañan.

40 La invención incluye un método para la preparación una membrana de material compuesto de poliamida que comprende las etapas de aplicar un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo a una superficie de un soporte poroso y polimerizar de manera interfacial los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina. El método incluye además al menos una de las siguientes etapas: i) llevar a cabo la polimerización en la interfaz en presencia de un monómero adicional que comprende un monómero alifático de C₂–C₂₀ diferente de los anteriormente mencionados monómeros de amina polifuncional y de haluro de ácido y que además comprende al menos un grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con amina, y en donde el monómero adicional y el monómero de haluro de ácido polifuncional se aplican a partir de una disolución no polar común en una relación molar de desde 0,0001:1 a 1:1; y/o ii) aplicar tal monómero adicional a la capa de poliamida de película fina y en donde el monómero adicional se aplica a partir de una disolución no polar a una concentración de 0,5 % a 5 % en peso/volumen. La invención incluye muchas realizaciones adicionales.

DESCRIPCIÓN DETALLADA:

55 La invención no está limitada particularmente a un tipo, construcción o forma específica de membrana de material compuesto o aplicación. Por ejemplo, la presente invención es aplicable a membranas de poliamida de lámina plana, tubular y de fibra hueca adecuadas en una variedad de aplicaciones que incluyen separaciones de fluidos por ósmosis forzada (OF), ósmosis inversa (OI), nano-filtración (NF), ultra-filtración (UF) y micro-filtración (MF). Sin embargo, la invención es particularmente útil para membranas diseñadas para separaciones de OI y NF. Las membranas de materiales compuestos para OI son relativamente impermeables a prácticamente todas las sales

disueltas y rechazan típicamente más de aproximadamente el 95 % de las sales con iones monovalentes tales como el cloruro de sodio. Las membranas de material compuesto para OI también rechazan típicamente más de aproximadamente el 95 % de las moléculas inorgánicas así como moléculas orgánicas con pesos moleculares mayores de aproximadamente 100 Dalton. Las membranas de material compuesto para NF son más permeables que las membranas de materiales compuestos para OI y rechazan típicamente menos de aproximadamente el 95 % de las sales con iones monovalentes mientras que rechazan más de aproximadamente el 50 % (y a menudo más del 90 %) de las sales con iones divalentes - dependiendo de la especie de ion divalente. Las membranas de material compuesto para NF también rechaza típicamente partículas en la gama de nanómetros así como moléculas orgánicas con pesos moleculares mayores de aproximadamente 200 a 500 Dalton.

Ejemplos de membranas de material compuesto de poliamida incluyen las membranas del tipo FT-30™ de FilmTec Corporación, es decir, una membrana de material compuesto de lámina plana que comprende una capa inferior (lado posterior) de una red de soporte no tejida (por ejemplo, tejido de malla de PET), una capa intermedia de un soporte poroso con un espesor típico de aproximadamente 25-125 µm y una capa superior (lado frontal) que comprende una capa de poliamida de película fina con un espesor típicamente menor que aproximadamente 1 micrómetro, por ejemplo de 0,01 micrómetro a 1 micrómetro, pero más comúnmente de aproximadamente 0,01 a 0,1 µm. El soporte poroso es típicamente un material polimérico con tamaños de poro que son de tamaño suficiente para permitir esencialmente el paso sin restricciones del permeado pero no son lo bastante grandes para interferir con el soporte de una capa de poliamida de película fina formada sobre el mismo. Por ejemplo, el tamaño de poro del soporte oscila preferiblemente de aproximadamente 0,001 a 0,5 µm. Ejemplos no limitantes de soportes porosos incluyen los preparados de: polisulfona, poliéter sulfona, poliimida, poliamida, polietirimida, poliacrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), polietileno, polipropileno y diversos polímeros halogenados tales como poli(fluoruro de vinilideno). Para aplicaciones de OI y NF, el soporte poroso proporciona resistencia pero ofrece poca resistencia al flujo del fluido debido a su relativamente elevada porosidad.

Debido a su relativa delgadez, la capa de poliamida se describe en términos de su cobertura de revestimiento o de carga en el soporte poroso, por ejemplo de aproximadamente 2 a 5.000 mg de poliamida por metro cuadrado de área de superficie de soporte poroso y más preferiblemente de aproximadamente 50 a 500 mg/m². La capa de poliamida se prepara preferiblemente por una reacción de policondensación en la interfaz entre un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo polifuncional sobre la superficie del soporte poroso como se describe en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 4.277.344 y US 6.878.278. Más específicamente, la capa de membrana de poliamida se puede preparar polimerizando de manera interfacial un monómero de amina polifuncional con un monómero de haluro de acilo polifuncional, (en donde cada término se destina para referirse tanto al uso de una especie única como de múltiples especies), en al menos una superficie de un soporte poroso. Como se usa en la presente invención, el término "poliamida" se refiere a un polímero en el que los enlaces amida (-C(O)NH-) ocurren a lo largo de la cadena molecular. Los monómeros de amina polifuncional y de haluro de acilo polifuncional se aplican más comúnmente al soporte poroso a partir de una etapa de revestimiento de la disolución, en donde el monómero de amina polifuncional se reviste típicamente a partir de una disolución polar o de base acuosa y el haluro de acilo polifuncional a partir de una disolución no polar o de base orgánica. Aunque las etapas de revestimiento no necesitan seguir un orden específico, el monómero de amina polifuncional se reviste preferiblemente primero en el soporte poroso seguido por el haluro de acilo polifuncional. El revestimiento se puede lograr por pulverización, revestimiento de película, laminado, o a través del uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de revestimiento. La disolución en exceso se puede eliminar del soporte mediante cuchilla de aire, secadores, hornos y similares.

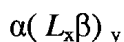
El monómero de amina polifuncional comprende al menos dos grupos amino primarios o secundarios y puede ser aromático (por ejemplo, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,3,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol y xililendiamina) o alifático (por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, y tris-(2-diaminoetil)amina). Los ejemplos de monómeros de amina polifuncionales preferidos incluyen aminas primarias con dos o tres grupos amino, por ejemplo, m-fenilendiamina, y aminas alifáticas secundarias con dos grupos amino tales como piperacina. Una amina polifuncional preferida es m-fenilendiamina (mPD, del inglés m-phenylene diamine). El monómero de amina polifuncional se puede aplicar al soporte poroso como una disolución polar. La disolución polar puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso y más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 6 por ciento en peso de monómero de amina polifuncional. Una vez que se ha revestido sobre el soporte poroso, se puede eliminar opcionalmente la disolución en exceso.

El monómero de haluro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos haluro de acilo y se reviste preferiblemente a partir de un disolvente no polar o de base orgánica aunque el haluro de acilo polifuncional se puede suministrar desde una fase vapor (por ejemplo, para haluros de acilo polifuncionales con suficiente presión de vapor). El haluro de acilo polifuncional no está particularmente limitado y se pueden usar haluros de acilo polifuncionales aromáticos o alicíclicos junto con combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de haluros de acilo polifuncionales aromáticos incluyen: cloruro de ácido trimésico, cloruro de ácido tereftálico, cloruro de ácido isoftálico, cloruro de ácido bifenil dicarboxílico, y dicloruro de ácido naftalen dicarboxílico. Ejemplos no limitantes de haluros de acilo polifuncionales alicíclicos incluyen: cloruro de ácido ciclopropano tricarboxílico, cloruro de ácido ciclobutano tetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentano tricarboxílico, cloruro de ácido ciclopentano tetracarboxílico, cloruro de ácido ciclohexano tricarboxílico, cloruro de ácido tetrahidrofurano tetracarboxílico, cloruro

de ácido ciclopentano dicarboxílico, cloruro de ácido ciclobutano dicarboxílico, cloruro de ácido ciclohexano dicarboxílico, y cloruro de ácido tetrahidrofurano dicarboxílico. Un haluro de acilo polifuncional preferido es cloruro de trimesoilo (TMC, del inglés trimesoyl chloride). El haluro de acilo polifuncional se puede disolver en un disolvente no polar en un intervalo de aproximadamente 0,01 a 10 por ciento en peso, preferiblemente de 0,05 a 3 por ciento en peso y se puede suministrar como parte de una operación de revestimiento en continuo. Disolventes adecuados son aquéllos que son capaces de disolver el haluro de acilo polifuncional y que son inmiscibles con el agua, por ejemplo, hexano, ciclohexano, heptano e hidrocarburos halogenados tales como la serie FREON. Disolventes preferidos incluyen aquéllos que constituyen poca amenaza para la capa de ozono y que son lo suficientemente seguros en términos de sus puntos de inflamación e inflamabilidad para someterse a un procesamiento de rutina sin tomar precauciones especiales. Un disolvente preferido es ISOPAR™, disponible en Exxon Chemical Company.

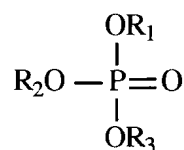
La disolución no polar puede incluir materiales adicionales que incluyen co-disolventes, agentes de transferencia de fase, agentes solubilizantes y agentes complejantes en donde los aditivos individuales pueden servir para múltiples funciones. Co-disolventes representativos incluyen: benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno dietilenglicol dimetil éter, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butil carbitol™, laurato de metilo y acetona. Los Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 6.878.278, US 6.723.241, US 6.562.266 y US 6.337.018 describen la adición de una amplia gama de agentes complejantes representativos que se pueden combinar con la disolución no polar antes de llevar a cabo la polimerización en la interfaz. Una clase de tales agentes complejantes está representada por la Fórmula (I).

Formula (I):



donde α es un núcleo de unión que no contiene azufre, seleccionado de los elementos que están en: (a) los Grupos IIIA - VIB (es decir los Grupos IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB) y (b) los Periodos 3-6 (es decir, los Periodos que comienzan con Na, K, Rb y Cs) de la Tabla Periódica convencional de la IUPAC. Los Grupos IIIA a VIB de la forma convencional de la Tabla Periódica de la IUPAC corresponden a: los Grupos 3-16 de la "nueva notación" de la Tabla Periódica de la IUPAC y a los Grupos IIIB-VIA de la versión CAS de la Tabla Periódica. Para evitar cualquier confusión, cualquier referencia adicional en la presente invención usará la Tabla Periódica convencional de la IUPAC, es decir, el Grupo IIIA corresponde a la columna que comienza con Sc, Y, La, etc., y el Grupo VIB corresponde a la columna que comienza con O, S, Se, Te, Po. Ejemplos específicos incluyen: (1) los siguientes metales: aluminio, escandio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, galio, germanio, arsénico, ytrio, zirconio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, indio, estaño, antimonio, telurio, lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, yterbio, lutecio, hafnio, tántalo, tungsteno, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, talio, plomo, bismuto (típicamente no se prefiere bismuto) y polonio; (2) los siguientes semiconductores: silicio, selenio y germanio y (3) fósforo. Los núcleos de unión particularmente preferidos incluyen: Al, Si, P, As, Sb, Se y Te y metales tales como: Fe, Cr, Co, Ni, Cu y Zn. L es un grupo ligante químico opcional, el mismo o diferente, seleccionado entre ligantes tales como: restos que contienen carbono, por ejemplo, grupos aromáticos, alcanos, alquenos, --O--, --S--, --N--, --H--, --P--, --O--P--, y --O--P--O--, (cada uno de ellos puede estar sustituido o no sustituido). β es grupo solubilizante, el mismo o diferente, e incluye de 1 a 12 átomos de carbono que pueden estar sustituido o no sustituido y puede incluir grupos ligantes internos como los definidos para L. Ejemplos incluyen grupos alifáticos y areno con 1 a 6 átomos de carbono, grupos aromáticos, grupos heterocíclicos y grupos alquilo. "x" es un número entero de 0 a 1 e "y" es un número entero de 1 a 5, preferiblemente de 2 a 4. Aunque depende del (de los) disolvente(s) específico(s) y de las especies de haluro de acilo usadas, en la presente invención son útiles generalmente los siguientes agentes complejantes: derivados tri-fenílicos de fósforo (por ejemplo fosfina, fosfato), bismuto, arsénico y antimonio; alcanooxi ésteres de fósforo que incluyen tributil y dibutil fosfito; complejos organometálicos tales como ferroceno y plomo tetraetil y complejos de acetilacetato de hierro (II), hierro (III), cobalto (III) y Cr (III). Una clase preferida de tales agentes complejantes está representada por la Fórmula (II).

Formula (II):



en donde "P" es fósforo, "O" es oxígeno y R_1 , R_2 y R_3 se seleccionan independientemente de restos que contienen carbono. El término "resto que contiene carbono" se pretende que signifique grupos acíclicos ramificados y no ramificados, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, terc-butilo, etc., que pueden estar no sustituidos o sustituidos (por ejemplo, sustituidos con grupos amida, grupos éter, grupos éster,

5 grupos sulfona, grupos carbonilo, anhídridos, cianuro, nitrilo, isocianato, uretano, beta-hidroxi éster, enlaces dobles y triples, etc.), y grupos cíclicos, por ejemplo, ciclo pentilo, ciclo hexilo, aromáticos, por ejemplo, fenilo, heterocíclicos (por ejemplo, piridina), etc., que pueden estar no sustituidos o sustituidos, (por ejemplo, sustituidos con metilo, etilo, propilo, hidroxilo, amida, éter, sulfona, carbonilo, éster, etc.). Los restos ciclo pueden estar unidos al átomo de fósforo por medio de un grupo ligante alifático, por ejemplo, metilo, etilo, etc. Restos que contienen carbono preferidos incluyen grupos de C₁-C₁₂ ramificados o no ramificados, no sustituidos y más preferiblemente grupos alifáticos de C₁-C₈ tales como: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-metil butilo, 3-metil butilo, 2-etil butilo, pentilo, hexilo, etc. De forma adicional, los restos incluyen grupos fenilo. Cuando se usan, los agentes complejantes anteriormente mencionados se prefieren añadir a la disolución del revestimiento no polar o de base orgánica que contiene el haluro de acilo polifuncional en una relación con el monómero de haluro de acilo polifuncional de desde aproximadamente 1:5 a 5:1, siendo preferida una relación de 1:1 a 3:1. En otra realización preferida, la concentración del agente complejante dentro de las disoluciones del revestimiento es de aproximadamente 0,001 a 2 por ciento en peso.

15 Una vez puestos en contacto entre sí, los monómeros de haluro de acilo polifuncional y de amina polifuncional reaccionan en su superficie interfaz para formar una capa o película de poliamida. Esta capa, a menudo referida como una "capa discriminante" o "capa de película fina" de poliamida, proporciona la membrana de material compuesto con su medio principal para la separación del soluto (por ejemplo, sales) del disolvente (por ejemplo, alimentación acuosa).

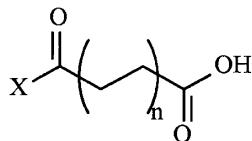
20 El tiempo de reacción del haluro de acilo poli funcional y el monómero de amina polifuncional puede ser menos de un segundo pero los tiempos de contacto típicamente oscilan de aproximadamente 1 a 60 segundos, después de lo cual el líquido en exceso se puede eliminar opcionalmente por medio de una cuchilla de aire, baño(s) de agua, secador o similar. La eliminación del disolvente en exceso se puede lograr por un secado a elevadas temperaturas, por ejemplo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 120 °C, aunque se puede usar secado con aire a temperatura ambiente.

25 El presente método incluye la etapa de aplicar un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo polifuncional a una superficie del soporte poroso y polimerizar de manera interfacial los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina. El presente método se caracteriza por incluir al menos una de las siguientes etapas: i) llevar a cabo la polimerización en la interfaz en presencia de un monómero adicional que comprende un monómero alifático de C₂-C₂₀ diferente de los anteriormente mencionados monómeros de amina polifuncional y de haluro de acilo y que comprende además al menos un grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con amina, y en donde el monómero adicional y el monómero de haluro de acilo polifuncional se aplican a partir de una disolución no-polar común en una relación molar de desde 0,0001:1 a 1:1; y ii) aplicar un monómero adicional que comprende un monómero alifático de C₂-C₂₀ diferente para formar los anteriormente mencionados monómeros de amina polifuncional y de haluro de acilo y que comprende además al menos un grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con amina a la capa de poliamida de película fina después de que finaliza sustancialmente la polimerización en la interfaz, en donde el monómero adicional se aplica a partir de una disolución no-polar a una concentración del 0,5 al 5 % en peso/volumen. El término grupo funcional "reactivo con amina" se refiere a un grupo funcional que es reactivo con los grupos funcionales de amina del monómero de amina polifuncional durante la polimerización en la interfaz, es decir, durante el período de tiempo y las condiciones presentes durante la formación de la capa de poliamina de película fina. Esto generalmente requiere una reacción sustancial dentro de unos pocos segundos de contacto a temperatura ambiente bajo presión atmosférica normal. Ejemplos representativos de grupos funcionales reactivos con amina incluyen: haluro de acilo, anhídrido, isocianato y epoxi. En una realización preferida, el grupo funcional reactivo con amina es un haluro de acilo y preferiblemente un cloruro de ácido.

45 Cuando está presente durante la polimerización en la interfaz, se cree que el presente monómero adicional se incorpora dentro de la estructura de la poliamida resultante (es decir, el presente monómero adicional y los monómeros de amina polifuncional y de haluro de acilo forman un producto de reacción). Cuando se aplica después de que se forma la poliamida, se cree que el presente monómero adicional reacciona con los grupos amina residuales presentes en la poliamida de película fina.

50 El monómero adicional es distinto a los anteriormente mencionados monómeros de haluro de acilo polifuncional y de amina polifuncional y comprende de 2 a 20 átomos de carbono y puede ser alicíclico o acíclico y puede ser saturado o insaturado. Además de incluir al menos un grupo funcional ácido carboxílico y un grupo funcional reactivo con amina, el monómero adicional puede estar no sustituido o sustituido con grupos funcionales no reactivos con amina tales como halo, hidroxilo, éter, nitrilo, nitro y vinilo (etenilo). Si es alicíclico, el compuesto puede ser lineal o ramificado. En una realización preferida, el monómero adicional es acíclico e insaturado. En otra realización, el monómero adicional incluye un único grupo funcional ácido carboxílico. A continuación, en la Fórmula (III), se representa una clase de monómeros adicionales preferidos.

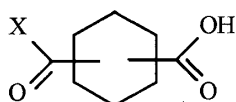
Formula (III):



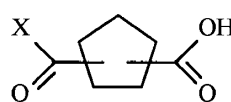
en donde X es un halógeno (preferiblemente cloro) y n es un número entero de 1 a 10. Especies representativas incluyen: ácido 4-(clorocarbonil) butanoico; ácido 5-(clorocarbonil) pentanoico; ácido 6-(clorocarbonil) hexanoico; ácido 7-(clorocarbonil) heptanoico; ácido 8-(clorocarbonil) octanoico; ácido 9-(clorocarbonil) nonanoico y ácido 10-(clorocarbonil) decanoico. Aunque los grupos haluro de acilo y ácido carboxílico se muestran en posiciones terminales, uno o ambos pueden estar situados en posiciones alternativas a lo largo de la cadena alifática. Aunque no se muestra en la Fórmula (III), el monómero adicional puede incluir grupos funcionales ácido carboxílico adicionales junto con grupos funcionales no reactivos con amina opcionales tal como se describió anteriormente.

Otra clase preferida de monómeros adicionales comprende a los compuestos acíclicos. Ejemplos de tales compuestos incluyen compuestos acíclicos de cinco y seis miembros junto con estructuras de anillos condensados. En un conjunto de realizaciones, el compuesto acíclico comprende un único grupo funcional ácido carboxílico. A continuación, en las Fórmulas (IV y V), se representa una clase de realizaciones preferidas. En un conjunto de realizaciones, el compuesto acíclico comprende un único grupo funcional ácido carboxílico. A continuación, en las Fórmulas (IV y V), se representa una clase de realizaciones preferidas.

Formula (IV):



Formula (V):



en donde X es un halógeno (preferiblemente cloro). Las posiciones de los grupos funcionales ácido carboxílico y haluro de acilo en los anillos no están particularmente limitadas, (por ejemplo, meta, para y orto). Aunque no se muestra, los anillos pueden incluir carbonos saturados pero son preferiblemente no aromáticos. Los anillos también pueden incluir grupos funcionales no reactivos con amina, por ejemplo halógeno, hidroxilo y grupos alquilo y alqueno con 1 a 12 átomos de carbono que pueden estar no sustituidos o sustituidos con restos tales como hidroxilo, nitrilo y grupos éter.

Como se ha descrito anteriormente, la etapa de aplicación de los monómeros polifuncionales a la superficie del soporte poroso consiste preferiblemente en aplicar una disolución polar que comprende el monómero de amina polifuncional y una disolución no polar que comprende el monómero de haluro de acilo polifuncional. La etapa de aplicación de las disoluciones implica preferiblemente revestir por medio de pulverización, revestimiento de película, laminado, o a través del uso de un tanque de inmersión.

En una realización, el presente monómero adicional se añade a la disolución no polar antes de la etapa de la aplicación, por ejemplo, antes de revestir la disolución no polar en el soporte poroso. En una realización de este tipo, la disolución no polar comprende preferiblemente al menos 0,001 en peso/volumen del monómero adicional. En otra realización, la disolución no polar comprende de aproximadamente 0,001 a 0,1 en peso/volumen del monómero adicional. La disolución no polar comprende el monómero adicional y el monómero de haluro de acilo polifuncional en una relación molar de desde aproximadamente 0,0001:1 a 1:1, preferiblemente de 0,001:1 a 0,1:1, y más preferiblemente de 0,001:1 a 0,01:1. La disolución no polar puede incluir constituyentes adicionales que incluyen a los agentes complejantes descritos anteriormente, junto con pequeñas cantidades de agua (por ejemplo de 50 a 500 ppm y en algunas realizaciones al menos 100 ppm).

En otra realización, el presente monómero adicional se aplica por separado a la superficie del soporte poroso (por ejemplo, a partir de una disolución separada), ya sea antes, durante o después de la finalización sustancial de la polimerización en la interfaz. En esta realización, la disolución del revestimiento es una disolución no polar como la descrita anteriormente y comprende una concentración del monómero adicional de aproximadamente 0,5 al 5 % en peso/volumen, o más preferiblemente de aproximadamente 1 al 3 % en peso/volumen. La disolución puede incluir constituyentes adicionales que incluyen a los agentes complejantes descritos anteriormente junto con pequeñas cantidades de agua (por ejemplo de 50 a 500 ppm y en algunas realizaciones al menos 100 ppm).

El presente monómero adicional se puede formar in situ dentro de la disolución del revestimiento, por ejemplo, mediante una reacción de hidrólisis de un grupo funcional haluro de acilo, o se puede formar previamente y añadirse a la disolución del revestimiento.

Las membranas preparadas con los presentes monómeros adicionales presentan menor paso del soluto en comparación con las membranas sustancialmente similares preparadas sin estos monómeros adicionales. Sorprendente, las membranas preparadas con los presentes monómeros adicionales presentan un mayor flujo en

comparación con las membranas sustancialmente similares preparadas con monómeros adicionales similares que incluyen dos grupos funcionales reactivos con amina en lugar de uno.

Aunque no se limita a un tipo particular de membrana de poliamida, la presente invención es particularmente adecuada para la aplicación a membranas de material compuesto, tales como las usadas comúnmente en aplicaciones de OI y NF, y más particularmente a membranas de material compuesto de poliamida de lámina plana usadas en aplicaciones de OI y NF. La capa de poliamida de película fina puede incluir opcionalmente polímeros higroscópicos sobre al menos una porción de su superficie. Tales polímeros incluyen tensioactivos poliméricos, ácido poliacrílico, poli(acetato de vinilo), compuestos de óxidos de polialquileno, compuestos de poli(oxazolona), poliacrilamidas y productos de reacción relacionados como los que se describen generalmente en los Documentos de Patente de los EE.UU. de números US 6.280.853; US 7.815.987; US 2009/0220690 y US 2008/0185332 de Mickols y Niu. En algunas realizaciones, tales polímeros se pueden mezclar y/o hacer reaccionar y se pueden revestir o aplicar de otro modo a la membrana de poliamida a partir de una disolución común, o aplicar secuencialmente. Se han descrito muchas realizaciones de la invención y en algunos casos ciertas realizaciones, selecciones, intervalos, constituyentes, u otras características se han caracterizado como "preferidas". Las caracterizaciones de las características "preferidas" no se deben interpretar en modo alguno considerando que tales características se requieren, son esenciales o críticas para la invención.

EJEMPLOS:

A menos que se indique lo contrario, todas las membranas de las muestras se prepararon usando una línea de fabricación de membranas a escala piloto. Los soportes de polisulfona se formaron a partir de disoluciones al 16,5 % de dimetilformamida (DMF) y posteriormente se pusieron a remojo en disoluciones acuosas al 3,5 % en meta-fenileno diamina (mPD). A continuación el soporte resultante se hizo pasar a través de una mesa de reacción a una velocidad constante mientras se aplicaba una capa fina y uniforme de una disolución no polar. La disolución no polar incluía isoparafínico (ISOPAR L), cloruro de ácido de trimesoilo (TMC, del inglés trimesoyl acid chloride) y un monómero adicional identificado a continuación. La disolución no polar también contenía TBP, del inglés tri butyl phosphate (fosfato de tributilo) en una relación estequiométrica 1:1,4 con respecto al TMC (excepto para el Ejemplo 3, donde la relación era de 1:1,1 y en el Ejemplo 7, donde no se incluyó TBP). Se eliminó la disolución no polar en exceso y se hizo pasar a través de tanques de lavado con agua y hornos de secado la membrana de material compuesto resultante. Las piezas de membranas de las muestras se sometieron entonces a pruebas estándar usando una disolución acuosa de sal (2.000 ppm de NaCl) a 150 psi, pH 8 y a temperatura ambiente. Los resultados de las pruebas se resumen en las tablas mostradas a continuación.

Ejemplo 1:

Se prepararon las membranas de material compuesto de poliamida de las muestras usando ácido 4-(clorocarbonil) butanoico como el "presente monómero". El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,24 % en peso/volumen. La concentración del presente monómero se varió de 0 a 0,03 % en peso/volumen, mientras que el contenido de cloruro de ácido restante era aportado únicamente por el TMC. Como se muestra en la Tabla 1, el paso de la sal disminuyó del 0,99 % al 0,52 % con concentraciones crecientes de ácido 4-(clorocarbonil) butanoico.

Tabla 1:

	Concentración de Monómero (g/100ml)	Media (Flujo Promedio - GFD)	Media (% de Paso Promedio de NaCl)	Desviación Estándar (Flujo Promedio)	Desviación Estándar (% de Paso Promedio de NaCl)
Control	0	41,2	0,99 %	0,505	0,09 %
Muestra 1	0,005	44,9	0,70 %	0,242	0,09 %
Muestra 2	0,011	42,1	0,58 %	1,068	0,04 %
Muestra 3	0,022	40,5	0,58 %	1,100	0,03 %
Muestra 4	0,03	42,6	0,52 %	0,917	0,06 %

Ejemplo 2:

Se prepararon las membranas de material compuesto de poliamida de las muestras usando ácido 2-(clorocarbonil) etanoico como el presente monómero. El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas

para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,24 % en peso/volumen. La concentración del presente monómero se varió de 0 a 0,03 % en peso/volumen, mientras que el contenido de cloruro de ácido restante era aportado únicamente por el TMC. Como se muestra en la Tabla 2, el paso de la sal disminuyó del 1,46 % al 0,73 % con concentraciones crecientes de ácido 2-(clorocarbonil) etanoico.

5 Tabla 2:

	Concentración de Monómero (g/100ml)	Media (Flujo Promedio - GFD)	Media (% de Paso Promedio de NaCl)	Desviación Estándar (Flujo Promedio)	Desviación Estándar (% de Paso Promedio de NaCl)
Control	0	46,2	1,46 %	1,53	0,09 %
Muestra 5	0,005	46,2	0,88 %	0,04	0,02 %
Muestra 6	0,011	46,3	0,81 %	0,70	0,06 %
Muestra 7	0,022	44,8	0,81 %	0,81	0,00 %
Muestra 8	0,03	44,6	0,73 %	0,58	0,00 %

Ejemplo 3:

10 Se prepararon las membranas de material compuesto de poliamida de las muestras usando ácido 5-clorocarbonil pentanoico como el presente monómero (Muestras 10 y 12). Para la comparación, también se prepararon membranas con 1,4-diclorocarbonil butano y TMC (Muestras de Comparación 9 y 11). El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,175 % en peso/volumen. La concentración del presente monómero se varió de 0 a 0,02 % en peso/volumen, mientras que el contenido de cloruro de ácido restante era aportado únicamente por el TMC. Como se muestra en la Tabla 3, las membranas preparadas con el presente monómero, ácido 5-clorocarbonil pentanoico (Muestras 10 y 12) demostraron una mejora del 30 % en el paso de la sal en comparación con las muestras preparadas con el aditivo estructuralmente similar 1,4-diclorocarbonil butano.

15 Tabla 3:

	Concentración de Monómero (g/100ml)	Media (Flujo Promedio - GFD)	Media (% de Paso Promedio de NaCl)	Desviación Estándar (Flujo Promedio)	Desviación Estándar (% de Paso Promedio de NaCl)
Control	0	36,7	0,65 %	2,57	0,06 %
Muestra de Comparación 9	0,007	34,3	0,61 %	1,50	0,09 %
Muestra 10	0,007	31,0	0,38 %	1,14	0,01 %
Muestra de Comparación 11	0,02	33,8	0,70 %	0,60	0,10 %
Muestra 12	0,02	32,5	0,45 %	0,72	0,03 %

Ejemplo 4:

20 Se preparó una membrana de material compuesto de poliamida de las muestras usando ácido 9-clorocarbonil nonanoico como el presente monómero. Para la comparación, también se preparó una membrana de control sin el presente monómero. El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,21 % en peso/volumen. La concentración del presente monómero era 0,011 % en peso/volumen, mientras que el contenido de cloruro de ácido restante era aportado únicamente por el TMC. Como

se muestra en la Tabla 4, las membranas preparadas con ácido 9-clorocarbonil nonanoico mostraron una mejora del 26 % en el paso de la sal sobre la membrana de control.

Tabla 4:

	Concentración de Monómero (g/100ml)	Media (Flujo Promedio - GFD)	Media (% de Paso Promedio de NaCl)	Desviación Estándar (Flujo Promedio)	Desviación Estándar (% de Paso Promedio de NaCl)
Control	0	38	0,53 %	0,55	0,02 %
Muestra 13	0,011	34,4	0,39 %	1,67	0,03 %

5 Ejemplo 5:

Se prepararon las membranas de material compuesto de poliamida de las muestras usando ácido 2,4-dioxo-3-oxabicyclo [3.3.1] nonano-7-carboxílico como el presente monómero. Para la comparación, también se preparó una membrana de control sin el presente monómero. El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,24 % en peso/volumen. La concentración del presente monómero era 0,03 % en peso/volumen, mientras que el contenido de cloruro de ácido restante era aportado únicamente por el TMC. Como se muestra en la Tabla 5, el presente monómero mostró una mejora en el paso de la sal en comparación con la membrana preparada sólo con TMC.

Tabla 5:

	Concentración de Monómero (g/100ml)	Media (Flujo Promedio - GFD)	Media (% de Paso Promedio de NaCl)	Desviación Estándar (Flujo Promedio)	Desviación Estándar (% de Paso Promedio de NaCl)
Control	0	47,2	0,82 %	0,36	0,11 %
Muestra 14	0,03	44,3	0,63 %	0,97	0,04 %

15 Ejemplo 6: (Comparación)

Se preparó una membrana de material compuesto de poliamida de las muestras usando 1,8-diclorocarbonil octano. Para la comparación, también se preparó una membrana de control sin 1,8-diclorocarbonil octano. El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,21 % en peso/volumen. La concentración del monómero de comparación era 0,011 % en peso/volumen, mientras que el contenido de cloruro de ácido restante era aportado únicamente por el TMC. Como se muestra en la Tabla 6, el monómero de comparación no mostró una mejora sustantiva en el paso de la sal.

Tabla 6:

	Concentración de Monómero (g/100ml)	Media (Flujo Promedio - GFD)	Media (% de Paso Promedio de NaCl)	Desviación Estándar (Flujo Promedio)	Desviación Estándar (% de Paso Promedio de NaCl)
Control	0	41,2	0,68 %	0,97	0,07 %
Muestra de Comparación 15	0,011	40,3	0,68 %	3,08	0,16 %

Ejemplo 7:

25 Se prepararon las membranas de material compuesto de poliamida de las muestras usando una disolución acuosa al 3,5 % en peso de mPD y una disolución no polar que incluía TMC y ácido 4-(clorocarbonil) butanoico como el presente monómero dentro de un disolvente isoparafínico (ISOPAR L). El contenido de TMC de las disoluciones no

polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,11 % en peso/volumen. Ninguna muestra incluía TBP. La concentración del presente monómero era aproximadamente 0,01 % en peso/volumen en la Muestra 16 y 0 % en la de control. La disolución no polar también contenía 4 % de mesitileno como co-disolvente. El paso de la sal disminuyó en la muestra preparada con ácido *o*4-(clorocarbonil) butanoico.

5 Tabla 7

	Concentración de Monómero (g/100ml)	Media (Flujo Promedio - GFD)	Media (% de Paso Promedio de NaCl)	Desviación Estándar (Flujo Promedio)	Desviación Estándar (% de Paso Promedio de NaCl)
Control	0	26,3	0,60 %	0,25	0,12 %
Muestra 16	0,01	25,7	0,56 %	0,42	0,02 %

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una membrana de material compuesto de poliamida que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida de película fina, en donde el método comprende la etapa de aplicar un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo polifuncional a una superficie del soporte poroso y polimerizar de manera interfacial los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina, en donde el método se caracteriza por incluir al menos una de las siguientes etapas:

i) llevar a cabo la polimerización en la interfaz en presencia de un monómero adicional que comprende un monómero alifático de C₂-C₂₀ diferente de los anteriormente mencionados monómeros de amina polifuncional y de haluro de acilo y que comprende además al menos un grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con amina, y en donde el monómero de haluro de acilo polifuncional se aplican a partir de una disolución no-polar común en una relación molar de desde 0,0001:1 a 1:1; y

ii) aplicar a un monómero adicional que comprende un monómero alifático de C₂-C₂₀ diferente de los anteriormente mencionados monómeros de amina polifuncional y de haluro de acilo polifuncional y que además comprende al menos un grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con amina a la capa de poliamida de película fina y en donde el monómero adicional se aplica a partir de una disolución no polar a una concentración de 0,5 a 5 % en peso/volumen.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el grupo funcional reactivo con amina se selecciona de: haluro de acilo, anhídrido, isocianato y epoxi.

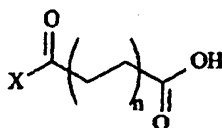
3. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional comprende un único grupo funcional ácido carboxílico.

4. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional es un compuesto alicíclico.

5. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional es un compuesto acíclico.

6. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional está representado por la Fórmula (III):

Formula (III):

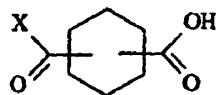


en donde X es un halógeno y n es un número entero de 1 a 10.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional se selecciona de: ácido 4-(clorocarbonil) butanoico; ácido 5-(clorocarbonil) pentanoico; ácido 6-(clorocarbonil) hexanoico; ácido 7-(clorocarbonil) heptanoico; ácido 8-(clorocarbonil) octanoico; ácido 9-(clorocarbonil) nonanoico y ácido 10-(clorocarbonil) decanoico.

8. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional está representado por al menos una de las Fórmulas (IV y V):

Formula (IV):



Formula (V):



en donde X es un halógeno.

9. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de la aplicación de los monómeros polifuncionales a la superficie del soporte poroso comprende aplicar una disolución polar que comprende el monómero de amina polifuncional y una disolución no polar que comprende el monómero de haluro de acilo polifuncional; y en donde la disolución no polar comprende además el monómero adicional.