

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 318**

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 12702685 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2632576**

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

30 Prioridad:

24.01.2011 US 201161435494 P

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

05.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 524 318 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 poliamida de material compuesto

Campo

5 La presente invención está dirigida de manera general a métodos para preparar membranas de poliamida de material compuesto.

Introducción

Las membranas de poliamida de material compuesto se usan en diversas 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 interfacial entre monómeros de amina polifuncional (p.ej. m-fenilendiamina) y haluro de acilo polifuncional (p.ej. cloruro de trimesoilo) que son revestidos secuencialmente sobre el soporte desde disoluciones inmiscibles, véase por ejemplo la patente de EE.UU. 4.277.344 de Cadotte. Se pueden añadir diversos constituyentes a una o ambas de las disoluciones de revestimiento para mejorar el rendimiento de la membrana. Por ejemplo, la patente de EE.UU. 4.259.183 de Cadotte describe el uso de combinaciones de monómeros de haluro de acilo bi- y tri-funcionales, p.ej. cloruro de isoftaloilo o cloruro de tereftaloilo con cloruro de trimesoilo. La patente de EE.UU. 6.878.278 de Mickols describe la adición de un amplio intervalo de agentes acomplejantes a la disolución de revestimiento de haluro de acilo, que incluyen diversas especies que contienen fósforo. El documento US 2011/0049055 describe la adición de restos derivados de haluros de sulfonilo, sulfonilo, sulfenilo, sulfurilo, fosforilo, fosfonilo, fosfinilo, tiosforilo, tiosfonilo y carbonilo. La patente de EE.UU. 6.521.130 describe la adición de un ácido carboxílico (p.ej. ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos) o éster de ácido carboxílico a una o más disoluciones de revestimiento monoméricas antes de la polimerización. De manera similar, las patentes de EE.UU. 6.024.873, 5.989.426, 5.843.351 y 5.576.057 describen la adición de alcoholes, éteres, cetonas, ésteres, hidrocarburos halogenados, compuestos que contienen nitrógeno y compuestos que contienen azufre seleccionados que tienen parámetros de solubilidad de 8 a 14 (cal/cm³)^{1/2} a una de las disoluciones de revestimiento. El documento 2009/0107922 describe la adición de diversos "reactivos de taponación de cadena" a una o ambas disoluciones de revestimiento, p.ej. 1,3 propanosultona, cloruro de benzoilo, 1,2-bis(bromoacetoxi)etano, etc. Las patentes de EE.UU. 4.606.943 y 6.406.626 describen la formación de una película fina de poliamida usando una amina polifuncional y haluro de acilo polifuncional junto con un haluro de anhídrido de ácido polifuncional (p.ej. cloruro de acilo de anhídrido trimelítico). Los documentos US 2009/0272692, US 2010/0062156, US 2011/0005997, 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. La patente de EE.UU. 4.812.270 de Cadotte describe el post-tratamiento de la membrana con ácido fosfórico. La patente de EE.UU. 5.582.725 describe un post-tratamiento similar con un haluro de acilo tal como cloruro de benzoilo.

Compendio

La presente invención es como se expone en las reivindicaciones acompañantes.

35 La invención incluye un método para preparar una membrana de poliamida de material compuesto que comprende las etapas de aplicar monómeros de amina polifuncional y 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) realizar la polimerización interfacial en presencia de un monómero adicional diferente a los monómeros de amina polifuncional y haluro de ácido mencionados anteriormente y que comprende un resto aromático sustituido con un único grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con aminas, y en donde el monómero adicional y el monómero de haluro de ácido polifuncional se aplican desde una disolución no polar común en una relación molar de 0,001:1 a 1:1; y/o ii) aplicar tal monómero adicional a la capa de poliamida de película fina, en donde el monómero adicional se aplica desde una disolución no polar a una concentración de 0,5 a 5% peso/volumen, en donde el grupo funcional reactivo con aminas se selecciona de: haluro de acilo, anhídrido, isocianato y epoxi. La invención incluye muchas realizaciones adicionales.

Descripción detallada

La invención no está limitada particularmente a un tipo, construcción o forma específicos de membrana de material compuesto o aplicación. Por ejemplo, la presente invención es aplicable a membranas de poliamida de lámina plana, tubulares y de fibra hueca útiles en diversas aplicaciones, que incluyen separaciones de fluidos por ósmosis directa (OF), ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF) y microfiltración (MF). Sin embargo, la invención es particularmente útil para membranas diseñadas para separaciones por OI y NF. Las membranas de material compuesto de OI son relativamente impermeables a virtualmente todas las sales disueltas, y típicamente rechazan más de alrededor del 95% de las sales que tienen iones monovalentes tales como el cloruro de sodio. Las membranas de material compuesto de RO también rechazan típicamente más de alrededor del 95% de moléculas inorgánicas así como moléculas orgánicas con pesos moleculares mayores que aproximadamente 100 Dalton. Las membranas de material compuesto de NF son más permeables que las membranas de material compuesto de OI, y típicamente rechazan menos que aproximadamente 95% de las sales que tienen iones monovalentes, mientras que

rechazan más que aproximadamente 50% (y a menudo más que 90%) de las sales que tienen iones divalentes - dependiendo de la especie de ión divalente. Las membranas de material compuesto de NF también rechazan típicamente partículas en el rango de nanómetros, así como moléculas orgánicas que tienen pesos moleculares mayores de aproximadamente 200 a 500 Dalton.

5 Los ejemplos de membranas de poliamida de material compuesto incluyen membranas de tipo FilmTec Corporation FT-30™, es decir, una membrana de material compuesto de lámina plana que comprende una capa inferior (cara trasera) de una hoja soporte no tejida (p.ej. gasa de PET), una capa media de un soporte poroso que tiene un grosor típico de aproximadamente 25-125 μm y una capa superior (cara frontal) que comprende una capa de poliamida de película fina que tiene un grosor típicamente menor que aproximadamente 1 micrómetro, p.ej. de 0,01 micrómetros a 1 micrómetro, pero más comúnmente de aproximadamente 0,01 a 0,1 μm. El soporte poroso es típicamente un material polimérico que tiene tamaños de poro que son de suficiente tamaño para permitir esencialmente el paso sin restricciones de permeado pero no lo bastante grande para interferir con el puentado sobre 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 hechos de: polisulfona, poliéter sulfona, poliimida, poliamida, polieterimida, poli(acrilonitrilo), poli(metacrilato de metilo), polietileno, polipropileno, y diversos polímeros halogenados tales como fluoruro de polivinilideno. Para aplicaciones de OI y NF, el soporte poroso proporciona fuerza pero ofrece poca resistencia al flujo de fluidos debido a su relativamente alta porosidad.

Debido a su delgadez relativa, la capa de poliamida se describe a menudo en términos de su cobertura de revestimiento o carga sobre el soporte poroso, p.ej. de aproximadamente 2 a 5.000 mg de poliamida por metro cuadrado de área superficial de soporte poroso, y más preferiblemente de aproximadamente 50 a 500 mg/m². La capa de poliamida se prepara preferiblemente mediante una reacción de policondensación interfacial entre un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo polifuncional sobre la superficie del soporte poroso como se describe en las patentes de EE.UU. 4.277.344 y 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 haluro de acilo polifuncional, (en donde cada término pretende hacer referencia tanto al uso de una especie única como múltiples especies), sobre al menos una superficie de un soporte poroso. Como se emplea en la presente memoria, el término "poliamida" se refiere a un polímero en el que los enlaces de amida (-C(O)NH-) ocurren a lo largo de la cadena molecular. Los monómeros de amina polifuncional y haluro de acilo polifuncional se aplican al soporte poroso, lo más comúnmente, por medio de una etapa de revestimiento desde la disolución, en donde el monómero de amina polifuncional es revestido típicamente desde una solución de base acuosa o polar y el haluro de acilo polifuncional desde una solución de base orgánica o no polar. Aunque las etapas de revestimiento no necesitan seguir un orden específico, el monómero de amina polifuncional es revestido preferiblemente primero sobre el soporte poroso, seguido por el haluro de acilo polifuncional. El revestimiento se puede llevar a cabo mediante pulverización, revestimiento de película, por rodillo, o a través del uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de revestimiento. El exceso de disolución se puede eliminar del soporte mediante cuchilla de aire, secadores, estufas y similares.

El monómero de amina polifuncional comprende al menos dos grupos amino primarios o secundarios, y pueden ser aromáticos (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 alifáticos (p. ej., etilendiamina, propilendiamina y tris-(2-diaminoetil)amina). Los ejemplos de monómeros de amina polifuncionales preferidos incluyen aminas primarias que tienen dos o tres grupos amino, por ejemplo, m-fenilendiamina, y aminas alifáticas secundarias que tienen dos grupos amino tales como piperazina. Una amina polifuncional preferida es la m-fenilendiamina (mPD). 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 revestida sobre el soporte poroso, el exceso de disolución puede ser retirado opcionalmente.

El monómero de haluro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos haluro de acilo, y es revestido preferiblemente desde un disolvente con base orgánica o no polar, aunque el haluro de acilo polifuncional puede ser entregado desde una fase de vapor (p.ej., para haluros de acilo polifuncionales que tengan suficiente presión de vapor). El haluro de acilo polifuncional no está limitado particularmente, 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 acilo trimésico, cloruro de acilo tereftálico, cloruro de acilo isoftálico, cloruro de acilo bifenildicarboxílico y dicloruro de ácido naftalendicarboxílico. Ejemplos no limitantes de haluros de acilo polifuncionales alicíclicos incluyen: cloruro de acilo ciclopropanotricarboxílico, cloruro de acilo ciclobutanotetracarboxílico, cloruro de acilo ciclopentanotricarboxílico, cloruro de acilo ciclopentanotetracarboxílico, cloruro de acilo ciclohexanotricarboxílico, cloruro de acilo tetrahidrofurantetracarboxílico, cloruro de acilo ciclopentanodicarboxílico, cloruro de acilo ciclobutanodicarboxílico, cloruro de acilo ciclohexanodicarboxílico y cloruro de acilo tetrahidrofurandicarboxílico. Un haluro de acilo polifuncional preferido es el cloruro de trimesoilo (TMC). 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 0,05 a 3 por ciento en peso, y se puede entregar como parte de una operación de revestimiento continua. Disolventes adecuados son aquellos 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 aquellos 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.

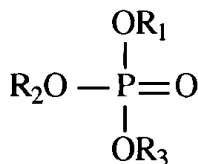
- 5 La disolución no polar puede incluir materiales adicionales, que incluyen co-disolventes, agentes de transferencia de fase, agentes solubilizantes y agentes acomplejantes, en donde los aditivos individuales pueden servir a múltiples funciones. Co-disolventes representativos incluyen: benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno-éter dimetílico de dietilenglicol, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butil carbitol™, laurato de metilo y acetona. Las patentes de EE.UU. 6.878.278, 6.723.241, 6.562.266 y 6.337.018 describen la adición de un amplio rango de agentes
10 acomplejantes representativos que se pueden combinar con la disolución no polar antes de realizar la polimerización interfacial. Una clase de tales agentes acomplejantes se representa por la Fórmula (I).

Fórmula (I):



- 15 donde α es un núcleo de unión que no contiene azufre seleccionado de elementos que caen dentro de: (a) Grupos IIIA - VIB (es decir, grupos IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB) y (b) periodos 3-6 (es decir, 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 IUPAC de la tabla periódica corresponde a: Los grupos 3-16 de la "nueva notación" de la tabla periódica de la IUPAC y los grupos IIIB-VIA de la versión CAS de la tabla periódica. Para evitar cualquier confusión, las referencias posteriores en la presente memoria utilizarán la tabla periódica convencional de la IUPAC,
20 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. Los 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 preferidos particularmente incluyen: Al, Si, P, As, Sb, Se y Te y metales tales como: Fe, Cr, Co, Ni, Cu y Zn. L es un grupo enlazante químico opcional, igual o diferente, seleccionado entre uniones tales como: restos que contienen carbono, p. ej., grupos aromáticos, alcanos, alquenos, -O-, -S-, -N-, -H-, -P-, -O-P- y -O-P-O-, (cada uno de los cuales puede estar sustituido o sin sustituir). β es grupo solubilizante, igual o diferente, e incluye de 1 a 12 átomos de carbono que pueden estar sustituidos o no sustituidos y los cuales pueden incluir grupos enlazantes internos como los definidos por L. Los ejemplos incluyen grupos alifáticos y areno que tienen 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 dependientes del (de los) disolvente(s) específico(s) y la especie de haluro de acilo utilizados, los siguientes agentes acomplejantes son generalmente útiles en la presente invención: derivados tri-fenílicos de fósforo (p.ej. fosfina, fosfato), bismuto, arsénico y antimonio; alcano-oxiésteres de fósforo que incluyen tributil y dibutil fosfito; complejos organometálicos tales como ferroceno y tetraetil plomo y complejos de acetilacetato de hierro (II), hierro (III), cobalto (III) y Cr (III). Una clase preferida de tales agentes acomplejantes se representa por la Fórmula (II).

- 40 Fórmula (II):



- en donde "P" es fósforo, "O" es oxígeno y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de restos que contienen carbono. La expresión "resto que contiene carbono" se usa para indicar grupos acíclicos ramificados y no ramificados, p. ej., metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, terc-butilo, etc. que
45 pueden estar sustituidos o sin sustituir (p.ej., sustituidos con grupos amida, grupos éter, grupos éster, grupos sulfona, grupos carbonilo, anhídridos, cianuro, nitrilo, isocianato, uretano, beta-hidroxi éster, dobles y triples enlaces etc.), y grupos cíclicos, p.ej., ciclopentilo, ciclohexilo, aromáticos, p.ej., fenilo, heterocíclicos (p.ej. piridina), etc., que pueden estar sustituidos o sin sustituir, (p.ej., sustituidos con metilo, etilo, propilo, hidroxilo, amida, éter, sulfona, carbonilo, éster, etc.). Los restos ciclo pueden estar enlazados al átomo de fósforo por medio de un grupo enlazante alifático, p.ej., metilo, etilo, etc. Los restos que contienen carbono preferidos incluyen grupos C₁-C₁₂ no sustituidos, ramificados o no ramificados, y más preferiblemente grupos alifáticos C₁-C₈ tales como: metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2-etilbutilo, pentilo, hexilo, etc. Adicionalmente, los restos incluyen grupos fenilo. Cuando se usan, los agentes acomplejantes mencionados anteriormente se prefieren añadir a la disolución de revestimiento con base orgánica o no polar que contiene el haluro de acilo polifuncional en una
55 relación con el monómero de haluro de acilo polifuncional de aproximadamente 1:5 a 5:1, siendo preferido 1:1 a 3:1.

En otra realización preferida, la concentración del agente acomplejante dentro de las disoluciones de revestimiento es de aproximadamente 0,001 a 2 por ciento en peso.

Una vez puestos en contacto uno con otro, los monómeros de haluro de acilo polifuncional y de amina polifuncional reaccionan en su interfaz superficial para formar una capa o película de poliamida. Esta capa, denominada a menudo "capa discriminante" o "capa de película fina", dota a la membrana de material compuesto de su principal medio para separar soluto (p.ej. sales) de disolvente (p.ej. alimentación acuosa).

El tiempo de reacción del haluro de acilo polifuncional y el monómero de amina polifuncional puede ser menor de un segundo, pero los tiempos de contacto oscilan típicamente de aproximadamente 1 a 60 segundos, después de lo cual el líquido en exceso se puede eliminar opcionalmente por medio de un cuchillo de aire, baño(s) de agua, secador o similar. La retirada del exceso de disolvente se puede conseguir secando a temperaturas elevadas, p.ej. de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C, aunque se puede usar secado al aire a temperaturas ambiente.

El presente método incluye la etapa de aplicar un monómero de amina polifuncional y 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) realizar la polimerización interfacial en presencia de un monómero adicional (diferente a los monómeros de amina polifuncional y haluro de ácido mencionados anteriormente) que comprende un resto aromático sustituido con un único grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con aminas, y en donde el monómero adicional y el monómero de haluro de ácido polifuncional se aplican desde una disolución no polar común en una relación molar de 0.0001:1 a 1:1; y ii) aplicar tal monómero a la capa de poliamida de película fina después de que la polimerización interfacial está sustancialmente completa, en donde el monómero adicional se aplica desde una disolución no polar a una concentración de 0,5 a 5% peso/volumen.

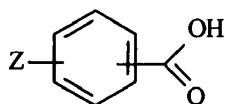
La expresión grupo funcional "reactivo con aminas" se refiere a un grupo funcional que es reactivo con los grupos funcionales amina del monómero de amina polifuncional durante la polimerización interfacial, es decir, durante el periodo de tiempo y condiciones presentes durante la formación de la capa de poliamida de película fina. Esto requiere, de manera general, una reacción sustancial en unos pocos segundos de contacto a temperatura ambiente a presión atmosférica normal. El grupo funcional reactivo con aminas se selecciona de: haluro de acilo, anhídrido, isocianato y epoxi. En una realización preferida, el grupo funcional reactivo con aminas es un haluro de acilo y preferiblemente un cloruro de acilo. Cuando está presente durante la polimerización interfacial, se cree que el monómero adicional se incorpora dentro de la estructura de poliamida resultante (es decir, el monómero adicional y los monómeros de amina polifuncional y haluro de acilo forman un producto de reacción). Cuando se aplica después de que se forma la poliamida, se cree que el monómero adicional reacciona con grupos amina residuales presentes en la película fina de poliamida.

El monómero adicional es distinto de los monómeros de haluro de acilo polifuncional y amina polifuncional mencionados anteriormente, y comprende un resto aromático que comprende preferiblemente 14 átomos de carbono o menos, p.ej. benceno, naftaleno, antraceno, fenantreno, trifenileno, pireno, antraquinona, bifenilo, etc. Otras estructuras anulares aromáticas representativas incluyen heteroarenos tales como piridina, pirazina, furano y tiadiazol. Se prefiere una estructura anular de benceno.

Además de estar sustituido con un único grupo funcional ácido carboxílico (incluyendo sales del mismo y precursores de ácido) y un único grupo funcional reactivo con aminas, el resto aromático puede estar opcionalmente sustituido con grupos funcionales no reactivos con amina (p.ej. "no reactivos" durante el periodo de tiempo y condiciones presentes durante la formación de la capa de poliamida de película fina) tales como: halógeno, cetona, nitrilo, nitro, sulfona, sulfonilamidas, ésteres, que incluyen ésteres de fósforo, y grupos alquilo y alquenilo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, que pueden ser no sustituidos o sustituidos con restos tales como grupos halógeno, cetona, nitrilo y éter.

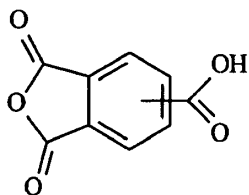
Una clase de monómeros preferidos se representa por la Fórmula (III).

Fórmula (III):



en donde Z es un grupo funcional seleccionado de: haluro de acilo, anhídrido, isocianato y epoxi, siendo preferidos haluro de acilo y anhídrido. Z y el grupo de función ácido carboxílico están posicionados preferiblemente meta o para en el anillo de benceno. En una realización preferida, Z es un cloruro de acilo, incluyendo los ejemplos representativos cloruro de 3-carboxibenzoilo y cloruro de 4-carboxibenzoilo. En otra realización preferida, Z es un anhídrido. Las especies representativas incluyen anhídrido 4-carboxiftálico y anhídrido 5-carboxiftálico, y sales de los mismos. Una subclase preferida de monómeros se representa por la Fórmula (IV).

Fórmula (IV):



Como se describió previamente, la etapa de aplicar los monómeros polifuncionales a la superficie del soporte poroso implica preferiblemente 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 aplicar las disoluciones implica preferiblemente revestir por medio de pulverización, revestimiento de película, uso de rodillos o mediante el uso de un tanque de inmersión.

En una realización, el monómero adicional se añade a la disolución no polar antes de la etapa de aplicación, p.ej. antes de revestir la disolución no polar sobre el soporte poroso. En tal realización, la disolución no polar comprende preferiblemente al menos 0,001 peso/volumen del monómero adicional. En otra realización, la disolución no polar comprende de aproximadamente 0,001 a 0,1 peso/volumen del monómero adicional. La disolución no polar comprende el monómero adicional y haluro de acilo polifuncional en una relación molar de 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 agentes acomplejantes descritos anteriormente, junto con pequeñas cantidades de agua (p.ej. de 50 a 500 ppm y en algunas realizaciones al menos 100 ppm).

En otra realización, el monómero adicional se aplica por separado a la superficie del soporte poroso (p.ej. desde una disolución independiente), bien antes, durante o después de que se haya completado sustancialmente la polimerización interfacial. En esta realización, la disolución de revestimiento es una disolución no polar como se describió anteriormente, y comprende una concentración del monómero adicional de aproximadamente 0,5 a 5 % peso/volumen, o preferiblemente de aproximadamente 1 a 3 % peso/volumen. La disolución puede incluir constituyentes adicionales, que incluyen los agentes acomplejantes descritos anteriormente junto con pequeñas cantidades de agua (p.ej. de 50 a 500 ppm y en algunas realizaciones al menos 100 ppm).

El monómero adicional se puede formar in situ dentro de la disolución de revestimiento, p.ej. por medio de una reacción de hidrólisis de un grupo funcional haluro de acilo, o ser formado previamente y añadido a la disolución de revestimiento.

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 poliamida de material compuesto de lámina plana usadas en aplicaciones de OI y NF. La capa fina de película de poliamida puede incluir opcionalmente polímeros higroscópicos sobre al menos una parte de su superficie. Tales polímeros incluyen tensoactivos poliméricos, poli(ácido acrílico), poli(acetato de vinilo), compuestos de poli(óxido de alquileo), compuestos de poli(oxazolona), poli(acrilamidas) y productos de reacción relacionados, como se describe de manera general en la patente de EE.UU. 6.280.853; la patente de EE.UU. 7.815.987; los documentos US 2009/0220690 y US 2008/0185332 de Mickols y Niu. En algunas realizaciones, dichos polímeros se pueden mezclar y/o hacerse reaccionar, y pueden ser revestidos o aplicados de otro modo a la membrana de poliamida desde una disolución común, o ser aplicados secuencialmente.

Se han descrito muchas realizaciones de la invención, y en algunos casos ciertas realizaciones, selecciones, intervalos, constituyentes u otros rasgos se han caracterizado como "preferidos". Las caracterizaciones de rasgos "preferidos" no deben en modo alguno ser interpretadas como que se considere que tales rasgos son requeridos, esenciales o críticos para la invención.

Ejemplos

A menos que se indique de otro modo, todas las membranas de muestra se produjeron usando una línea de fabricación de membranas de escala piloto. Los soportes de polisulfona fueron coladas de disoluciones al 16,5% en peso en dimetilformamida (DMF) y se sumergieron posteriormente en una disolución acuosa al 3,5 por ciento en peso de meta-fenilendiamina (mPD). Después, el soporte resultante fue transportado a través de una mesa de reacción a velocidad constante mientras se aplicaba una capa fina, uniforme, de una disolución no polar. La disolución no polar incluía isoparafina (ISOPAR L), cloruro de acilo de trimesoilo (TMC) y un monómero adicional identificado más adelante. El exceso de disolución no polar se retiró y la membrana de material compuesto resultante se hizo pasar a través de tanques de aclarado con agua y estufas de secado. Después, se sometieron recortes de las membranas de muestra a ensayos a presión normal usando una disolución salina acuosa (2000 ppm de NaCl) a 1,03 MPa (150 psi), pH 8, y a temperatura ambiente. Los resultados de los ensayos se resumen en las tablas proporcionadas más adelante.

Ejemplo 1: Anhídrido 4-carboxiftálico

La disolución no polar usada para preparar las membranas de muestra incluyó anhídrido 4-carboxiftálico como "monómero adicional". El contenido de cloruro de acilo total de la disolución no polar usada para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,24 % p/v. La concentración del monómero adicional varió de 0 a 0,03% p/v entre muestras, mientras el contenido de cloruro de acilo restante fue contribuido únicamente por el TMC. La disolución no polar también contenía fosfato de tributilo en una relación molar estequiométrica con el TMC de aproximadamente 1:1,3. El exceso de disolución no polar se retiró y las membranas de material compuesto resultantes se hicieron pasar a través de tanques de aclarado con agua y estufas de secado. Los resultados del ensayo se resumen a continuación en la Tabla 1.

10 Tabla 1:

Muestra No.	Conc. de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio) (GFD)	Media (paso de NaCl medio)	Dev. est. (Flujo medio)	Dev. est. (paso de NaCl medio)
1-1	0	40,6	1,07%	1,44	0,05%
2-1	0,01	40,8	0,73%	1,10	0,06%
3-1	0,02	41,7	0,57%	1,96	0,02%
4-1	0,03	21,4	0,96%	0,63	0,09%

Ejemplo 2: Ácido 3-(clorocarbonil)benzoico

La disolución no polar usada para preparar las membranas de muestra incluyó ácido 3-(clorocarbonil)benzoico como "monómero adicional". El contenido de cloruro de acilo total de la disolución no polar usada para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,21 % p/v. La concentración del monómero adicional fue variada de 0 a 0,04% p/v, mientras el contenido de cloruro de acilo restante fue contribuido únicamente por el TMC. La disolución no polar también contenía aproximadamente 0,27% p/v de fosfato de tributilo (TBP).

15

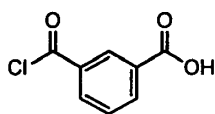
Tabla 2:

Muestra No.	Conc. de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio GFD)	Media (paso de NaCl medio)	Dev. est. (Flujo medio)	Dev. est. (paso de NaCl medio)
1-2	0	50,5	0,54%	1,87	0,03%
2-2	0,005	49,0	0,54%	2,50	0,08%
3-2	0,01	46,6	0,40%	0,93	0,00%
4-2	0,02	4,9 (46,7)	0,38%	0,79	0,01%
5-2	0,03	48,5	0,40%	0,83	0,03%
6-2	0,04	48,9	0,51%	2,92	0,10%

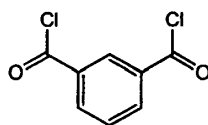
20 Ejemplo 3: Comparación

Las disoluciones no polares usadas para preparar las membranas de muestra incluyeron TMC, ácido 3-(clorocarbonil)benzoico como monómero adicional (Muestra 3-3) y dicloruro de 1,3-bencenodicarbonilo como monómero de comparación (Muestra 2-3). El contenido de cloruro de acilo total de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,2 % p/v. Las disoluciones no polares también contenían aproximadamente 0,27 % p/v de TBP.

25



Ácido 3-(clorocarbonil)benzoico
(Monómero adicional)



Dicloruro de 1,3-bencenodicarbonilo
(Monómero de comparación)

Tabla 3:

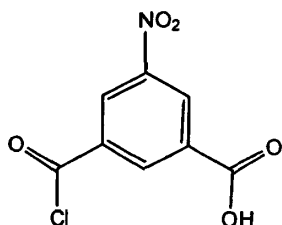
Muestra No.	Concentración de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio GFD)	Media (paso de NaCl medio)	Desv. est. (Flujo medio)	Desv. est. (paso de NaCl medio)
1-3	0	41,5	0,52%	1,05	0,023%
2-3 (Comp)	0,03	37,1	0,62%	0,34	0,028%
3-3	0,026	36,0	0,41%	1,84	0,039%

5

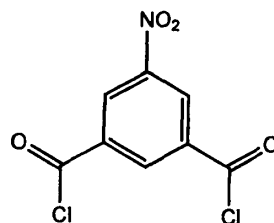
Ejemplo 4: Comparación

La disolución no polar usada para preparar las membranas de muestra incluyó ácido 3-(clorocarbonil)-5-nitrobenzoico como monómero adicional (Muestra 2-4) y dicloruro de 5-nitroisoftaloílo como monómero de comparación (Muestra 1-4). El contenido de cloruro de acilo total de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,175 % p/v. La disolución no polar también contenía aproximadamente 0,195 % p/v de TBP.

10



Ácido 3-(clorocarbonil)-5-nitrobenzoico
(Monómero adicional)



Dicloruro de 5-nitroisoftaloílo
(Monómero de comparación)

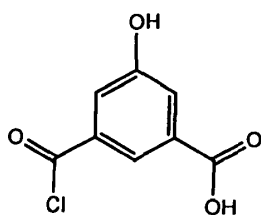
15 Tabla 4:

Muestra No.	Concentración de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio GFD)	Media (paso de NaCl medio)	Desv. est. (Flujo medio)	Desv. est. (paso de NaCl medio)
1-4(Comp)	0,02	36,3	0,64%	0,82	0,07%
2-4	0,02	32,5	0,47%	0,83	0,10%

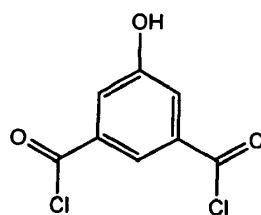
Ejemplo 5: Comparación

La disolución no polar usada para preparar las membranas de muestra incluyó ácido 3-(clorocarbonil)-5-hidroxibenzoico como monómero adicional (Muestra 2-5) y dicloruro de 5-hidroxisoftaloílo como monómero de comparación (Muestra 1-5). El contenido de cloruro de acilo total de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,175 % p/v. La disolución no polar también contenía aproximadamente 0,195 % p/v de TBP.

20



Ácido 3-(clorocarbonil)-5-hidroxi benzoico
(Monómero adicional)



Dicloruro de 5-hidroxiisoftaloílo
(Monómero de comparación)

Tabla 5:

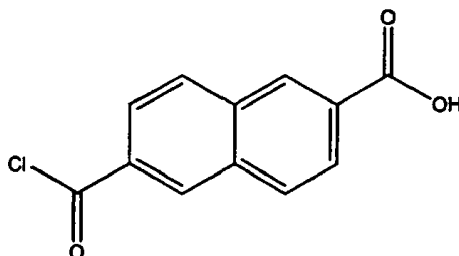
Muestra No.	Concentración de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio GFD)	Media (paso de NaCl medio)	Desv. est. (Flujo medio)	Desv. est. (paso de NaCl medio)
1-5(Comp)	0,02	34,3	0,69%	1,16	0,08%
2-5	0,02	33,3	0,53%	1,34	0,07%

5

Ejemplo 6:

La disolución no polar usada para preparar las membranas de muestra incluyó ácido 6-(clorocarbonil)-2-naftoico como monómero adicional. El contenido de cloruro de acilo total de la disolución no polar usada para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,24 % p/v. La disolución no polar también contenía aproximadamente 0,336% p/v de fosfato de tributilo (TBP).

10



Ácido 6-(clorocarbonil)-2-naftoico
(Monómero adicional)

Tabla 6:

Muestra No.	Concentración de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio GFD)	Media (paso de NaCl medio)	Desv. est. (Flujo medio)	Desv. est. (paso de NaCl medio)
1-6	0	41,6	0,68%	1,12	0,07%
2-6	0,02	40,8	0,57%	1,19	0,02%

15

Ejemplo 7

Se prepararon membranas de poliamida de material compuesto coladas a mano usando una disolución acuosa al 3,0 % en peso de mPD y una disolución no polar que incluía ácido 3-(clorocarbonil)benzoico como monómero adicional. El contenido de TMC de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,13 % p/v. Ninguna muestra incluyó TBP. La concentración del monómero adicional fue aproximadamente 0,01% p/v en la Muestra 1-7 y 0% en el control. La disolución no polar también contenía 8 % de mesitileno como co-disolvente. Las membranas se ensayaron a 1,55 MPa (225 psi).

20

Tabla 7:

Muestra No.	Concentración de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio GFD)	Media (paso de NaCl medio)	Desv. est. (Flujo medio)	Desv. est. (paso de NaCl medio)
Control	0	27,7	0,31%	1,30	0,067%
1-7	0,01	32,1	0,42%	-	-

Ejemplo 8

5 Se prepararon membranas de muestra de poliamida de material compuesto usando una disolución no polar que incluía anhídrido 4-carboxiftálico como "monómero adicional". El contenido de TMC de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,13 % p/v. La concentración del monómero adicional fue aproximadamente 0,016% p/v en la Muestra 2-8 y 0% en la Muestra 1-8. La disolución no polar también contenía 9 % de mesitileno como co-disolvente. Los resultados del ensayo se resumen a continuación en la Tabla 8.

TABLA 8:

Muestra No.	Conc. de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio) (GFD)	Media (paso de NaCl medio)	Desv. est. (Flujo medio)	Desviación est. (paso de NaCl medio)
1-8	0	25,0	0,51%	0,398	0,02%
2-8	0,016	26,3	0,48%	1,417	0,02%

10

Como se demuestra, las membranas preparadas con los monómeros adicionales exhibieron un rendimiento mejorado (p.ej. flujo más alto, paso de sal más bajo, o ambos) cuando se comparan con membranas de control y comparación similares.

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para preparar una membrana de poliamida de material compuesto 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 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:

10 i) realizar la polimerización interfacial en presencia de un monómero adicional diferente a los monómeros de amina polifuncional y haluro de ácido mencionados anteriormente y que comprende un resto aromático sustituido con un único grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con aminas, y en donde el monómero adicional y el monómero de haluro de ácido polifuncional se aplican desde una disolución no polar común en una relación molar de 0,0001:1 a 1:1; y

15 ii) aplicar monómero adicional diferente a los monómeros de amina polifuncional y haluro de ácido mencionados anteriormente y que comprende un resto aromático sustituido con un único grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y un único grupo funcional reactivo con aminas a la capa de poliamida de película fina, y en donde el monómero adicional se aplica desde una disolución no polar a una concentración de 0,5 a 5% peso/volumen;

en donde el grupo funcional reactivo con aminas se selecciona de: haluro de acilo, anhídrido, isocianato y epoxi.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el grupo funcional reactivo con aminas es un haluro de acilo.

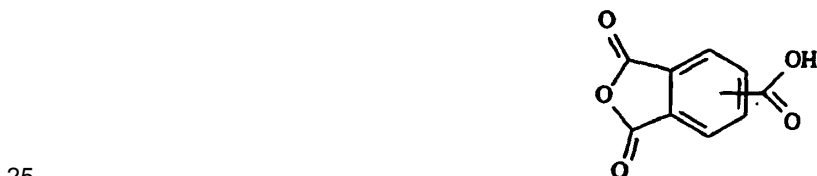
3. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional se representa por la Fórmula (III):



en donde Z es un grupo funcional seleccionado de: haluro de acilo, anhídrido, isocianato y epoxi.

4. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional se selecciona de al menos uno de: cloruro de 3-carboxibenzoilo y cloruro de 4-carboxibenzoilo.

5. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional se representa por la Fórmula (IV):



6. El método de la reivindicación 1, en donde el monómero adicional se selecciona de al menos uno de: anhídrido 4-carboxiftálico y anhídrido 5-carboxiftálico, y sales de los mismos.

30 7. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de aplicar 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.