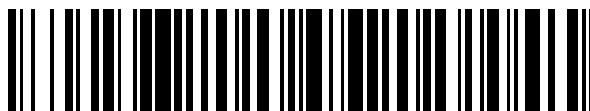


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 832**

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: **14.09.2012 E 12769543 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2760570**

54 Título: **Membrana de poliamida compuesta derivada de monómero de haluro de acilo que contiene ácido carboxílico**

30 Prioridad:

29.09.2011 US 201161540555 P

25.07.2012 US 201261675613 P

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

20.01.2016

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.;
PEERY, MARTIN H.;
QIU, XIAOHUA SAM;
ROSENBERG, STEVEN y
TOMLINSON, IAN A.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 556 832 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 de poliamida compuesta derivada de monómero de haluro de acilo que contiene ácido carboxílico

Campo de la invención

La presente invención va destinada a membranas compuestas junto con métodos para la preparación y el uso de las mismas.

Descripción de la técnica relacionada

Las membranas de poliamida compuestas 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 puede estar formada por medio de una reacción de policondensación interfacial entre la amina polifuncional (por ejemplo, m-fenilendiamina) y monómeros 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 US 4277344 de Cadotte. Se pueden añadir diversos constituyentes a una o más disoluciones de revestimiento con el fin de mejorar el rendimiento de la membrana. Por ejemplo, el documento US 4259183 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 US 6878278 de Mickols describe la adición de una amplia gama de agentes de formación de complejos a la disolución de revestimiento de haluro de acilo, incluyendo diversas especies que contiene fósforo. El documento US 6521130 describe la adición de ácido carboxílico (por ejemplo ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos) o un éster de ácido carboxílico a una o ambas disoluciones de revestimiento monoméricas antes de la polimerización. 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 contrapartes parcialmente hidrolizadas. La búsqueda continúa para encontrar nuevos aditivos que ofrezcan un rendimiento de membrana mejorado.

Breve resumen de la invención

La presente invención es como se explica en las reivindicaciones adjuntas.

La invención incluye un método de preparación de una membrana de poliamida compuesta que comprende las etapas de aplicar una amina polifuncional y monómeros de haluro de acilo a una superficie de un soporte poroso y polimerizar interfacialmente los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina. El método se caracteriza por aplicar la disolución de revestimiento a la superficie del soporte poroso que comprende: i) un disolvente de hidrocarburo, ii) un monómero adicional que comprende un monómero de ácido carboxílico que comprende un resto alifático o aromático sustituido con un grupo funcional de ácido carboxílico individual y al menos un grupo funcional de haluro de acilo y que comprende igual o menos de 30 átomos de carbono y iii) un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo, en el que la polimerización interfacial se lleva a cabo en presencia de un monómero de ácido carboxílico y un compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo. La invención incluye muchas realizaciones adicionales.

Descripción detallada de la invención

La invención no está particularmente limitada a un tipo, construcción o forma específica de la membrana compuesta o aplicación. Por ejemplo, la presente invención se puede aplicar a una membrana de poliamida de fibra hueca y tubular, de lámina plana útil en una variedad de aplicaciones incluyendo separaciones de fluidos por ósmosis directa (FO), ósmosis inversa (RO), nano filtración (NF), ultra filtración (UF) y micro filtración (MF). No obstante, la invención resulta particularmente útil para membranas diseñadas para separaciones de RO y NF. Las membranas compuestas de RO son relativamente impermeables frente a prácticamente todas las sales disueltas y normalmente rechazan más de aproximadamente 95 % de las sales que tienen iones monovalentes tales como cloruro de sodio. Normalmente, las membranas compuestas de RO rechazan más de aproximadamente 95 % de las moléculas inorgánicas así como las moléculas orgánicas con pesos moleculares mayores que aproximadamente 100 Dalton. Las membranas compuestas de NF son más permeables que las membranas compuestas de RO y normalmente rechazan menos de aproximadamente 95 % de las sales que tienen iones monovalentes al tiempo que rechazan más de aproximadamente 50 % (y con frecuencia más de 90 %) de las sales que tienen iones divalentes - dependiendo de las especies del ión divalente. Las membranas compuestas de NF también normalmente rechazan partículas en el intervalo nanométrico así como también moléculas orgánicas que tienen pesos moleculares mayores de aproximadamente 200 a 500 Dalton.

Los ejemplos de membranas de poliamida compuesta incluyen membranas de tipo Film Tec Corporation FT-30TM, es decir, una membrana compuesta de lámina plana que comprende una capa inferior (lado de reverso) de una red de refuerzo no tejida (por ejemplo, cañamazo PET), una capa media de un soporte poroso que tiene un espesor típico de aproximadamente 25-125 μm y una capa superior (lado del anverso) que comprende una capa de poliamida de película fina que tiene un espesor normalmente menor de aproximadamente 1 micrómetro, por ejemplo de 0,01 micrómetros a 1 micrómetro pero más comúnmente de aproximadamente 0,01 a 0,1 μm . Normalmente, el soporte poroso es un material polimérico que tiene tamaños de poro que son de tamaño suficiente para permitir el paso

esencialmente no restringido de la fracción permeada pero no suficientemente grande para interferir con la formación de puentes sobre una capa de poliamida de película fina formada sobre el mismo. Por ejemplo, el tamaño de poro del soporte preferentemente varía desde aproximadamente 0,001 a 0,5 μm . En algunos casos los diámetros de poro mayores de aproximadamente 0,5 μm permiten que la capa de poliamida se escurra al interior de los poros y altere la configuración de lámina plana. Los ejemplos no limitantes de los soportes porosos incluyen los formados por: polisulfona, poliétersulfona, poliimida, poliamida, poliéterimida, poliácronitrilo, poli(metacrilato de metilo), polietileno, polipropileno y diversos polímeros halogenados tales como poli(fluoruro de vinilideno). Para las aplicaciones de RO y NF, el soporte poroso proporciona resistencia pero ofrece escasa resistencia frente al flujo de fluido, debido a su porosidad relativamente elevada.

Debido a su relativa finura, con frecuencia la capa de poliamida se describe en términos de su cubrimiento de revestimiento o carga sobre el soporte poroso, por ejemplo de aproximadamente 2 a aproximadamente 500 mg de poliamida por metro cuadrado de área superficial de soporte poroso y más preferentemente de aproximadamente 50 a 500 mg/m^2 . Preferentemente, la capa de poliamida se prepara por medio de 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 el documento US 4277344 y el documento US 6878278. Más específicamente, la capa de membrana de poliamida se puede preparar por medio de polimerización interfacial de un monómero de amina polifuncional con un monómero de haluro de acilo polifuncional, (en el que se pretende que cada término haga referencia al uso de especies individuales o especies múltiples), sobre al menos una superficie del soporte poroso. Según se usa en la presente memoria, el término "poliamida" se refiere a un polímero en el que los enlaces de amina (-C(O)NH-) tienen lugar a lo largo de la cadena molecular. Los monómeros de amina polifuncional y haluro de acilo polifuncional se aplican de la manera más común al soporte poroso por medio de una etapa de revestimiento a partir de la disolución, en la que el monómero de amina polifuncional normalmente se reviste a partir de una disolución polar o de base acuosa y el haluro de acilo polifuncional a partir de una disolución de hidrocarburo (también denominada en la presente memoria como disolución "de base orgánica" o "no polar"). Aunque las etapas de revestimiento no siguen un orden específico, preferentemente el monómero de amina polifuncional se reviste primero sobre el soporte poroso seguido del haluro de acilo polifuncional. El revestimiento se puede lograr por medio de pulverización, revestimiento de película, laminado o a través del uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de revestimiento. Se puede retirar la disolución en exceso a partir del soporte por medio de una cuchilla al aire, secadores, hornos 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 (por ejemplo, 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 m-fenilendiamina (mPD). El monómero de amina polifuncional se puede aplicar al soporte poroso en forma de disolución polar. La disolución polar puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso y más preferentemente 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 retirar opcionalmente el exceso de disolución.

El monómero de haluro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos de haluro de acilo y está preferentemente revestido a partir de un disolvente de hidrocarburo (por ejemplo, disolvente no polar o de base orgánica) aunque el haluro de acilo polifuncional se puede suministrar a partir de una fase de vapor (por ejemplo, haluros de acilo polifuncionales que tengan 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 sus combinaciones. Los 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 bifenildicarboxílico y dicloruro de ácido naftalendicarboxílico. Los ejemplos no limitantes de haluros de acilo polifuncionales alicíclicos incluyen: cloruro de ácido ciclopropanotricarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanotetracarboxílico, cloruro de ácido tricarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanotricarboxílico, cloruro de ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanodicarboxílico y cloruro de ácido tetrahidrofuranodicarboxílico. Un haluro de acilo polifuncional preferido es cloruro de trimesoilo (TMC).

Se puede disolver el haluro de acilo polifuncional en un disolvente de hidrocarburo dentro de un intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 por ciento en peso, preferentemente de 0,05 a 3 por ciento en peso y se puede suministrar como parte de una operación de revestimiento continuo. Los disolventes de hidrocarburo apropiados son los que son capaces de disolver el haluro de acilo polifuncional y son inmiscibles en agua, por ejemplo, el disolvente preferentemente tiene una solubilidad en agua menor de 800 ppm (y más preferentemente menor de 500, 400, 300 o 200, o en algunas realizaciones, menor de 150 ppm). Según se usa en la presente memoria, la expresión "solubilidad en agua" se refiere a la concentración de agua que es soluble en un disolvente de hidrocarburo seleccionado medida a 20 °C (101 kPa) según ASTM D4928-11. La selección del disolvente de hidrocarburo no está particularmente limitada y se pueden usar combinaciones de múltiples disolventes.

Preferentemente, el disolvente es un líquido a 20 °C (101 kPa). Los ejemplos no limitantes de los disolventes de hidrocarburo aplicables incluyen: parafinas (por ejemplo, hexano, ciclohexano, heptano, octano, dodecano), isoparafinas (por ejemplo, ISOPAR™ L), compuestos aromáticos (por ejemplo, benceno, 1,3,5-trimetilbenceno, tolueno) e hidrocarburos halogenados (por ejemplo, series FREON™, clorobenceno, di- y tri-clorobenceno).

- 5 Una vez que se han puesto en contacto uno con el otro, el haluro de acilo polifuncional y los monómeros de amina polifuncionales reaccionan en su interfaz superficial para formar una capa o película de poliamida. Esta capa, con frecuencia denominada "capa de discriminación" de poliamida o "capa de película fina", proporciona la membrana compuesta con su medio principal para separar el soluto (por ejemplo, sales) a partir del disolvente (por ejemplo, alimentación acuosa).
- 10 El tiempo de reacción del haluro de acilo polifuncional y el monómero de amina polifuncional puede ser menor de un segundo pero, normalmente, los tiempos de contacto varían de aproximadamente 1 a 60 segundos, después de lo cual se puede retirar opcionalmente el líquido en exceso por medio de una cuchilla al aire, baño(s) de agua, secador o similares. La retirada del disolvente en exceso se puede lograr por medio de secado a temperaturas elevadas, por ejemplo, de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 120 °C, aunque se puede usar el secado al aire a
- 15 temperaturas ambientales.

La invención además incluye la etapa de llevar a cabo la polimerización interfacial en presencia de: un monómero de ácido carboxílico y un compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo. El monómero de ácido carboxílico comprende un resto aromático o alifático sustituido con un grupo funcional de ácido carboxílico individual y al menos un grupo funcional de haluro de acilo. En un conjunto preferido de realizaciones, el monómero de ácido carboxílico tiene un

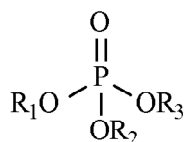
20 peso molecular menor de: 700, 600, 500, 400 o 300 Dalton. En otro conjunto de realizaciones, el monómero de ácido carboxílico comprende igual o menos de 30, 20, 15 o 12 átomos de carbono, y preferentemente incluye más de 3 átomos de carbono. En otro conjunto de realizaciones, el monómero comprende de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de monómeros de ácido carboxílico basados en restos alifáticos incluyen: ácido 4-cloro-4-oxobutanoico, ácido 5-cloro-5-oxopentanoico, ácido 6-cloro-6-oxohexanoico, ácido 7-cloro-7-oxoheptanoico, ácido 8-

25 cloro-8-oxooctanoico, ácido 9-cloro-9-oxononanoico, ácido 10-cloro-10-oxododecanoico, ácido 11-cloro-11-oxoundecanoico, ácido 12-cloro-12-oxododecanoico; ácido 3-(clorocarbonil)ciclobutanocarboxílico, ácido 3-(clorocarbonil)ciclopentano carboxílico, ácido 2,4-bis(clorocarbonil)ciclopentano carboxílico, ácido 3,5-bis(clorocarbonil)ciclohexano carboxílico y ácido 4-(clorocarbonil)ciclohexanocarboxílico. Los ejemplos no limitantes de monómero basados en restos aromáticos incluyen: ácido 4-(clorocarbonil)benzoico, ácido 3,5-

30 bis(clorocarbonil)benzoico, ácido 7-(clorocarbonil)-2-naftoico y ácido 5,7-bis(clorocarbonil)-2-naftoico. Los ejemplos adicionales de monómeros aplicables incluyen análogos ramificados de las especies anteriores junto con análogos que incluyen grupos funcionales adicionales de haluro de acilo.

Los compuestos de fosfato de tri-hidrocarbilo aplicables vienen representados por medio de la Fórmula (I):

Fórmula (I):



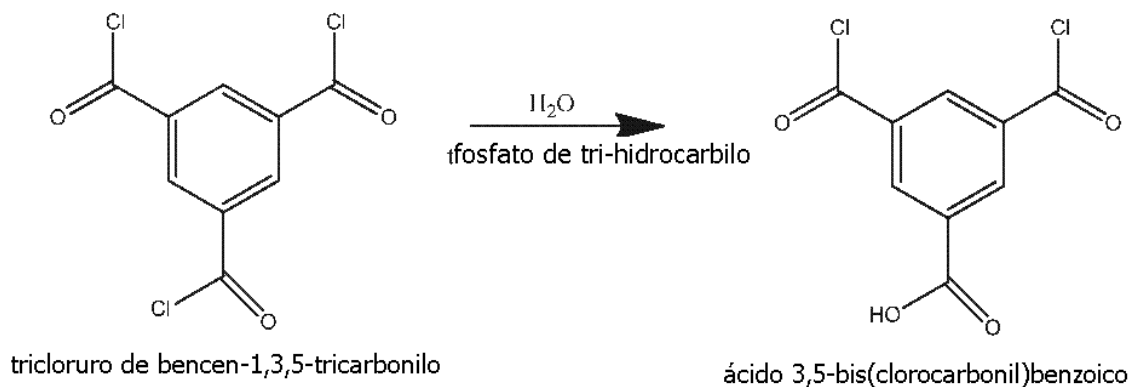
35 en la que "P" es fósforo, "O" es oxígeno y R₁, R₂ y R₃ se escogen de forma independiente entre hidrógeno y grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de R₁, R₂ y R₃ sea hidrógeno. Preferentemente, R₁, R₂ y R₃ están seleccionados de forma independiente entre grupos alifáticos y aromáticos. Los grupos alifáticos aplicables incluyen especies tanto ramificadas como no ramificadas, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, etc.; no obstante, se prefieren los grupos alquilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Los grupos aromáticos aplicables incluyen grupos fenilo y naftilo. Los ejemplos específicos de compuestos de fosfato de hidrocarbilo incluyen: fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo, fosfato de tripentilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de bifenilo y propilo, fosfato de dibutilo y fenilo, fosfato de butilo y dietilo, hidrógeno fosfato de dibutilo, hidrógeno fosfato de butilo y heptilo y fosfato de butilo, hexilo y heptilo. Los ejemplos adicionales se describen en los documentos US 6878278, US 6723241, US 6562266 y US 6337018.

El monómero de ácido carboxílico y compuesto de fosfato de tri-hidroxicarbilo se pueden combinar con un disolvente de hidrocarburo (en el que el disolvente se escoge en base a los mismos criterios que se han descrito previamente con referencia al monómero de haluro de acilo polifuncional) para formar una disolución de revestimiento que se

50 aplica al soporte poroso, por ejemplo, cinco segundos antes o después de aplicar un revestimiento de haluro de acilo polifuncional, o se combina con el haluro de acilo polifuncional y se aplica sobre el soporte poroso en forma de disolución individual.

En otra realización, el monómero de ácido carboxílico se puede formar in situ por medio de adición de agua a una

disolución de revestimiento que comprende el disolvente de hidrocarburo, monómero de haluro de acilo polifuncional y compuesto de fosfato de hidrocarbilo. Por ejemplo, los constituyentes anteriormente mencionados se pueden combinar para formar una disolución que preferentemente comprende al menos un 80 % en volumen/volumen de un disolvente de hidrocarburo, y en algunas realizaciones, al menos un 90 % en volumen/volumen, 92 % en volumen/volumen o 95 % en volumen/volumen de un disolvente de hidrocarburo junto con opcionalmente uno o más de los siguientes: i) agua a una concentración molar mayor que su límite de solubilidad (por ejemplo, una concentración mayor que 10 % de límite de solubilidad) en el disolvente pero menor que su límite de solubilidad en la disolución de hidrocarburo, ii) el haluro de acilo polifuncional a una concentración molar menor de su límite de solubilidad en el disolvente y a una proporción molar con agua de 1:2 a 1000:1, y iii) el compuesto de fosfato de hidrocarbilo a una proporción molar con el haluro de acilo polifuncional de 100:1 a 1:1000. En una realización preferida, la disolución comprende el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo a una proporción molar con el haluro de acilo polifuncional de 10:1 a 1:100. En otra realización, la disolución comprende el haluro de acilo polifuncional a una proporción molar con agua de 1:2 a 200:1, y en otras realizaciones de 1:2 a 100:1. En otra realización, la disolución incluye al menos uno, pero preferentemente todos los siguientes: agua a una concentración menor de 1 % en peso, el haluro de acilo polifuncional a una concentración menor de 10 % en peso o el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo a una concentración menor de 10 % en peso. En otro conjunto de realizaciones, la disolución de hidrocarburo incluye al menos uno, pero preferentemente todos los siguientes: agua a una concentración menor de 0,5 % en peso, el haluro de acilo polifuncional a una concentración menor de 5 % en peso, o el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo a una concentración menor de 5 % en peso. Los mecanismos de reacción representativos se ilustran a continuación.



Normalmente, el monómero de ácido carboxílico tiene un límite de solubilidad menor de 1 % en peso en el disolvente de hidrocarburo, y en algunas realizaciones menor de 0,1 % en peso, 0,05 % en peso, 0,02 % en peso y en otras menor incluso de 0,01 % en peso. Aunque el monómero de ácido carboxílico se produce con una concentración molar mayor que su límite de solubilidad (por ejemplo, mayor que 10 % su límite de solubilidad) en el disolvente, el monómero sigue siendo soluble en la disolución.

Sin pretender venir avalado por teoría alguna, se piensa que la clase objetivo de compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo aumenta la solubilidad de agua (y el monómero de ácido carboxílico) en el disolvente de hidrocarburo y cataliza selectivamente la hidrólisis de una parte del monómero de haluro de acilo polifuncional. Predominantemente, el producto hidrolizado es el análogo mono-hidrolizado (por ejemplo, más que un 70 % en peso, 80 % en peso e incluso 90 % en peso del producto hidrolizado es la forma mono-hidrolizada). Se piensa que este efecto técnico es único con respecto a la clase descrita de compuestos de fosfato de tri-hidrocarbilo y se ha comprobado que produce membranas que tienen un rendimiento mejorado.

En otra realización, se añade el monómero de ácido carboxílico a la disolución de revestimiento de haluro de acilo polifuncional junto con el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo. El intervalo de concentración superior del monómero de ácido carboxílico está limitado por su solubilidad en la disolución y depende de la concentración del compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo presente en la disolución, es decir, se piensa que el compuesto de fosfato

de hidrocarbilo sirve como agente de disolución para el monómero de ácido carboxílico en el disolvente. En la mayoría de las realizaciones, el límite de concentración superior es menor que 1 % en peso. En un conjunto de realizaciones, se proporciona el monómero de ácido carboxílico en la disolución a una concentración de al menos 0,01 % en peso, 0,02 % en peso, 0,03 % en peso, 0,04 % en peso, 0,05 % en peso, 0,06 % en peso o incluso 0,1 % en peso, mientras que el resto permanece soluble en la disolución de revestimiento. En otro conjunto de realizaciones, la disolución de revestimiento comprende de 0,01 a 1 % en peso, de 0,02 a 1 % en peso, de 0,04 a 1 % en peso o de 0,05 a 1 % en peso del compuesto de hidrocarburo. En otro conjunto de realizaciones, la disolución comprende de 0,01 a 10 % en peso del compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo. Los constituyentes anteriormente mencionados se pueden combinar para formar una disolución de revestimiento que preferentemente comprende al menos 80 % en volumen/volumen de disolvente de hidrocarburo, y en algunas realizaciones, al menos 90 % en volumen/volumen, 92 % en volumen/volumen o 95 % en volumen/volumen de disolvente de hidrocarburo. Se pueden combinar los constituyentes anteriormente mencionados y se pueden mezclar en un recipiente de reacción a temperatura ambiente. Las proporciones preferidas de monómero de ácido carboxílico con respecto a fosfato de tri-hidrocarbilo son de 1:1000 a 2:1 y más preferentemente de 1:100 a 1:1.

La inclusión del monómero de ácido carboxílico durante la polimerización interfacial entre los monómeros de amina polifuncional y haluro de acilo tiene como resultado una membrana que tiene rendimiento mejorado. Y, a diferencia de las reacciones de pos hidrólisis que pueden tener lugar sobre la superficie de la capa de poliamida de película fina, se piensa que la inclusión del monómero de ácido carboxílico durante la polimerización interfacial tiene como resultado una estructura polimérica que se modifica de manera ventajosa por toda la capa de película fina.

En muchas realizaciones, las membranas preparadas con el monómero objetivo exhiben un paso de soluto inferior cuando se comparan con membranas sustancialmente similares preparadas sin el monómero. Y sorprendentemente, en muchas realizaciones, las membranas preparadas con el monómero objetivo exhiben un flujo más elevado.

Sin estar limitado a un tipo particular de membrana de poliamida, la invención objetivo se adapta particularmente a la aplicación a membranas compuestas tales como las que se usan comúnmente en aplicaciones de RO y NF, y más particularmente a membranas de poliamida compuestas de lámina plana usadas en aplicaciones de RO y NF. La capa de poliamida de película fina puede opcionalmente incluir polímeros higroscópicos sobre al menos una parte de su superficie. Dichos polímeros incluyen tensioactivos poliméricos, poli(ácido acrílico), poli(acetato de vinilo), compuestos de poli(óxido de alquileño), compuestos de poli(oxazolona), poli(acrilamidas) y productos de reacción relacionados como se describe generalmente en los documentos US 6280853; US 7815987; US 7918349; US 7905361 y US 2011/0220569. En algunas realizaciones, dichos polímeros se pueden mezclar y/o someter a reacción y se puede revestir, o se pueden aplicar a la membrana de poliamida a partir de una disolución común o se pueden aplicar de manera secuencial.

Se han descrito muchas realizaciones de la invención y, en algunos casos, se han caracterizado determinadas realizaciones, elecciones, intervalos, constituyentes u otras características como "preferidas". En ningún caso, debería interpretarse que las caracterizaciones de características "preferidas" deban considerarse como características requeridas, esenciales o críticas para la invención. Debe entenderse que se pueden combinar o bifurcar diversas operaciones de revestimiento en etapas separadas, por ejemplo, se puede revestir el haluro de acilo polifuncional y el monómero de ácido carboxílico a partir de una disolución de revestimiento común, a partir de disoluciones por separado, o disoluciones de revestimiento múltiples que incluyen diversas proporciones de cada uno.

Ejemplos

Preparación de cloruros de ácido polifuncionales mono-hidrolizados. Se pueden obtener cloruros de ácido polifuncionales mono-hidrolizados de alta pureza por medio de una diversidad de rutas, que incluyen por ejemplo, la preparación de una disolución iniciadora por medio de combinación de un cloruro de ácido polifuncional (muchas de las cuales se encuentran comercialmente disponibles (por ejemplo, cloruro de trimesoilo (TMC) y cloruro de isoftaloilo (IPC)), trialkilfosfato (por ejemplo, tributilfosfato (TBP) y trietilfosfato (TEP)), y niveles traza de agua en 100 ml de un disolvente no polar en cantidades como en el ejemplo de la Tabla A. Se permite la agitación de la disolución iniciadora durante 14-20 horas, momento en el que se añade 1 g de cloruro de ácido polifuncional y 0,0076 ml de agua. Se deja la disolución en agitación durante 1-2 horas y se añaden 0,0076 ml de agua. Esto se repite hasta añadir un total de 4 adiciones de 0,0076 ml de agua a la disolución iniciadora. Durante la reacción, el cloruro de ácido polifuncional mono-hidrolizado precipita a partir de la disolución. Se puede recoger el precipitado blanco usando papel de filtro y se lava repetidamente con disolvente nuevo dando como resultado un cloruro de ácido polifuncional mono-hidrolizado de alta pureza.

55

Tabla A:

Ej. N°.	Tipo de Cloruro ácido	% en peso	Tipo de aditivo	% en peso	Disolvente	Agua (ppm)	Selectividad prdt. mono-hidrolizada (%)
A-1	TMC	1,2	TBP	0,56	Isopar L	100	99
A-2	IPC	1,0	TBP	0,48	Isopar L	20	100
A-3	TMC	2,0	TEP	0,65	Isopar L	20	100
A-4	TMC	3,9	TEHP	1,30	Isopar L	20	94,8
A-5	TMC	2,0	TBP	0,65	Isopar L/tolueno 90/10	20	100

5 Preparación *in situ* de cloruros de ácido polifuncionales mono-hidrolizados: Se combina una disolución de 2 % en peso/peso de trialquifosfato en Isopar L con 200 ppm de agua y se agita intensamente durante 1 hora. Se decanta la fase superior de Isopar a partir del agua y se añade cloruro de ácido polifuncional para preparar una disolución de 0,2 % en peso/peso. Se deja la disolución en agitación durante 72-96 h hasta que la hidrólisis del cloruro de ácido polifuncional sea mono-hidrolizada (como se observa por medio de RMN ¹H). Se puede usar esta disolución en forma de mezcla de cloruro de ácido polifuncional que no ha reaccionado, cloruro de ácido mono-hidrolizado y trialquifosfato y se puede tratar por consiguiente para proporcionar las recetas descritas en los ejemplos siguientes.

10 Cloruros de ácido aromáticos con grupo de ácido carboxílico (Ejemplo 1-5):

15 A menos que se especifique lo contrario, se produjeron todas las membranas de las muestras usando una línea de fabricación de membrana a escala piloto. Las materias primas estaban comercialmente disponibles a través de un número de suministradores con excepción de los cloruros de ácido polifuncionales mono-hidrolizados que se prepararon en forma pura o *in situ* en una disolución concentrada como se ha descrito con anterioridad. Los soportes de polisulfona fueron fracciones coladas de disoluciones de 16,5 % en peso en dimetilformamida (DMF) y posteriormente se sumergieron en una disolución acuosa de metafenilendiamina (mPD) de 3,5 % en peso. Posteriormente, se extrajo el soporte resultante a través de una tabla de reacción a velocidad constante mientras se aplicó una capa uniforme y fina de la disolución no polar. La disolución no polar incluyó una sustancia isoparafínica (ISOPAR L), cloruro de acilo y trimesoilo (TMC), un cloruro ácido con al menos un resto de carboxilato (excepto para las membranas de control) y opcionalmente un aditivo de fosfato identificado a continuación. Se retiró la disolución no polar en exceso y se hizo pasar la membrana compuesta resultante a través de tanques de lavado de agua y hornos de secado. Posteriormente, se sometieron muestras para ensayo de las membranas de muestra a un ensayo de presión convencional usando una disolución salina acuosa (2000 ppm de NaCl) a 150 psi, pH 8 a temperatura ambiente. Se resumen los resultados del ensayo en las tablas proporcionadas a continuación para cada ejemplo.

25 Ejemplo 1: 1-carboxi-3,5-dicloroformil benceno (mhTMC)

La disolución no polar incluyó un disolvente isoparafínico (ISOPAR L), una combinación de cloruro ácido de trimesoilo (TMC) y 1-carboxi-3,5-dicloroformil benceno (mhTMC) en proporciones variables al tiempo que se mantenía el contenido total de cloruro ácido en 0,26 % en peso, y opcionalmente fosfato de tributilo (TBP) en una proporción molar estequiométrica constante de 1,1:1 con TMC (con TBP - Tabla 1A; sin TBP - Tabla 1B).

30

Tabla 1A (con TBP):

Muestra N°.	mhTMC (%)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
1-1	0	46,9	0,86	1,8	0,07
1-2	0,0065	45,8	0,49	1,1	0,04
1-3	0,013	44,1	0,42	0,9	0,06
1-4	0,026	43,7	0,37	2,1	0,04
1-5	0,052	48,6	0,43	1,3	0,03
1-6	0,078	53,6	0,75	1,4	0,06

Tabla 1B (sin TBP):

Muestra N°.	mhTMC (%)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
1-7	0	13,6	1,10	0,6	0,4
1-8	0,0065	10,1	1,18	0,9	0,04
1-9	0,013	11,0	1,41	0,5	0,06
1-10	0,019	13,6	0,99	0,5	0,13
1-11	0,26	9,0	1,81	0,5	0,06

5 Ejemplo 2: ácido 3-(clorocarbonil) benzoico

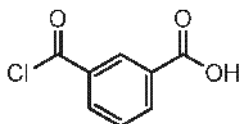
La disolución no polar usada para preparar las membranas de muestra incluyó TMC y ácido 3-(clorocarbonil) benzoico (como monómero objetivo) en un disolvente isoparafínico (ISOPAR L). Se mantuvo el contenido total de cloruro de acilo de la disolución no polar usada para preparar cada muestra en un valor constante a 0,21 % en peso/volumen. Se varió la concentración del monómero objetivo desde 0 hasta 0,04 % en peso/volumen, al tiempo que la contribución al contenido restante de cloruro de acilo fue únicamente por parte de TMC. La disolución no polar también contenía aproximadamente 0,27 % en peso/volumen de fosfato de tri-butilo (TBP).

Tabla 2:

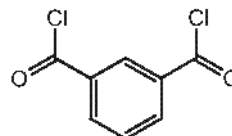
Muestra N°.	ácido 3-clorocarbonil benzoico (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
2-1	0	50,5	0,54 %	1,87	0,03 %
2-2	0,005	49,0	0,54 %	2,50	0,08 %
2-3	0,01	46,6	0,40 %	0,93	0,00 %
2-4	0,02	46,7	0,38 %	0,79	0,01 %
2-5	0,03	48,5	0,40 %	0,83	0,03 %
6-2	0,04	48,9	0,51 %	2,92	0,10 %

Ejemplo 3: ácido 3-(clorocarbonil) benzoico vs dicloruro de 1,3-bencenodicarbonilo

5 La disolución no polar usada para preparar las membranas de muestra incluyó TMC, ácido 3-(clorocarbonil)benzoico como monómero objetivo (Muestra 3-3) o dicloruro de 1,3-bencenodicarbonilo como monómero de comparación (Muestra 3-2) con un disolvente isoparafínico (ISOPAR L). El contenido total de cloruro de acilo de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,2 % en peso/volumen. La disolución no polar también contenía aproximadamente 0,27 % en peso/volumen de TBP.



ácido 3-(clorocarbonil)benzoico
(Monómero Objetivo, 3-3)



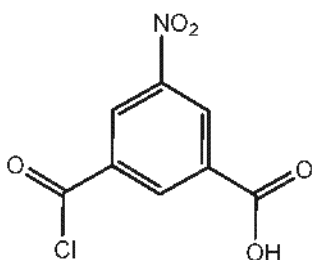
Dicloruro de 1,3-bencenodicarbonilo
(Monómero de Comparación, 3-2)

Tabla 3:

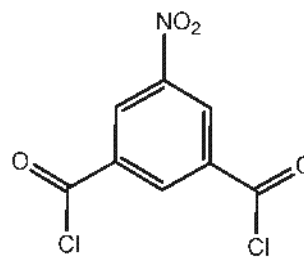
Muestra N°.	Concentración de monómero (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
3-1	0	41,5	0,52 %	1,05	0,023 %
3-2 (Comp)	0,03	37,1	0,62 %	0,34	0,028 %
3-3	0,026	36,0	0,41 %	1,84	0,039 %

10 Ejemplo 4: 3-(clorocarbonil)-5-nitrobenzoico vs dicloruro de 5-nitrosftaloilo

15 La disolución no polar usada para preparar la membranas de muestra incluyó 3-(clorocarbonil)-5-nitrobenzoico como monómero objetivo (Muestra 4-2) y dicloruro de 5-nitrosftaloilo como monómero de comparación (Muestra 4-1) en un disolvente isoparafínico (ISOPAR L). El contenido total de cloruro de acilo de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en un valor de 0,175 % en peso/volumen. La disolución no polar también contenía aproximadamente 0,195 % en peso/volumen de TBP.



ácido 3-(clorocarbonil)-5-nitrobenzoico
(Monómero Objetivo)



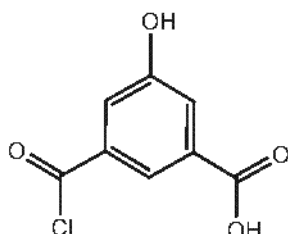
dicloruro de 5-nitrosftaloilo
(Monómero de Comparación)

Tabla 4:

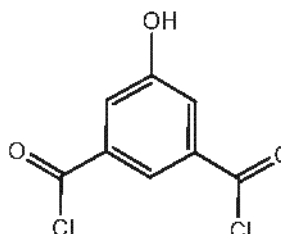
Muestra N°.	Concentración de monómero (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
4-1 (Comp)	0,02	36,3	0,64 %	0,82	0,07 %
4-2	0,02	32,5	0,47 %	0,83	0,10 %

Ejemplo 5: ácido 3-(clorocarbonil)-5-hidroxibenzoico vs dicloruro de 5-hidroxiisoftaloilo

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



ácido 3-(clorocarbonil)5-hidroxibenzoico
(Monómero Objetivo, 5-2)



dicloruro de 5-hidroxiisoftaloilo
(Monómero de Comparación, 5-1)

Tabla 5:

Muestra N°.	Concentración de monómero (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
5-1 (Comp)	0,02	34,3	0,69 %	1,16	0,08 %
5-2	0,02	33,3	0,53 %	1,34	0,07 %

10 Ejemplo 6: Evaluación de ácido 3-(clorocarbonil) benzoico sin trialquilfosfato

15 Se prepararon membranas de poliamida compuestas de muestra coladas a mano usando una disolución acuosa de 3,0 % en peso mPD y una disolución no polar que incluía cloruro de trimesoilo (TMC) y ácido 3-(clorocarbonil)benzoico como monómero objetivo en un disolvente isoparafínico (ISOPAR L). El contenido de TMC de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,13 % peso/volumen. La concentración del monómero objetivo fue de aproximadamente 0,01 % en peso/volumen en la Muestra 6-1 y 0 % en el control. La disolución no polar también contenía 8 % de mesitileno y un co-disolvente con Isopar L. Se sometieron a ensayo las membranas a 225 psi, 2000 ppm de NaCl, pH 8 y temperatura ambiente.

Tabla 6:

Muestra N°.	Concentración de monómero (g/100 ml)	Media (Flujo medio GFD)	Media (Paso medio de NaCl)	Desv. Est. (Flujo medio)	Desv. Est. (Paso medio de NaCl)
Control	0	27,7	0,31 %	1,30	0,067 %
6-1	0,01	32,1	0,42 %	-	-

20 Como queda demostrado, las membranas preparadas con los monómeros objetivo exhibieron un rendimiento mejorado (por ejemplo, flujo más elevado, paso de sal más bajo, o ambos) cuando se compara con el control similar y membranas de comparación.

Cloruros de ácido alifático mono hidrolizadas (Ejemplos 7-13)

25 Se produjeron todas las membranas de muestra usando una línea de fabricación de membranas a escala piloto. Se colaron los soportes de polisulfona a partir de disoluciones de 16,5 % en peso en dimetilformamida (DMF) y posteriormente se sumergieron en disoluciones acuosas de 3,5 % en peso de meta-fenilendiamina (mPD). Posteriormente, se extrajo el soporte resultante a través de una tabla de reacción a velocidad constante al tiempo

5 que se aplicó una capa uniforme y fina de una disolución no polar. La disolución no polar incluyó material isoparafínico (ISOPAR L), cloruro ácido de trimesoilo (TMC) y un monómero objetivo identificado a continuación. La disolución no polar también contenía TBP (fosfato de tributilo) en una proporción estequiométrica de 1:1,4 con respecto a TMC (excepto para el Ejemplo 9 en el que la proporción fue de 1:1,1). Se retiró la disolución orgánica en exceso y se hizo pasar la membrana compuesta resultante a través de tanques de lavado de agua y hornos de secado. A continuación, se sometieron las membranas de muestra a ensayo convencional en las siguientes condiciones: 150 psi, 2000 ppm de NaCl, pH 8 y temperatura ambiente.

Ejemplo 7:

10 Se prepararon membranas de poliamida compuestas de muestra usando ácido 4-(clorocarbonil)butanoico como "monómero objetivo". El contenido total de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,24 % en peso/volumen. Se varió la concentración del monómero objetivo desde 0 hasta 0,03 % peso/volumen, al tiempo que la única contribución al contenido restante de cloruro ácido fue por parte de TMC. Como se muestra en la Tabla 7, el paso de sal disminuyó desde 0,99 % hasta 0,52 % con concentraciones crecientes de ácido 4-(clorocarbonil)butanoico.

15 Tabla 7:

	Concentración de ácido 4-(clorocarbonil)butanoico (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	41,2	0,99 %	0,505	0,09 %
7-1	0,005	44,9	0,70 %	0,242	0,09 %
7-2	0,011	42,1	0,58 %	1,068	0,04 %
7-3	0,022	40,5	0,58 %	1,100	0,03 %
7-4	0,03	42,6	0,52 %	0,917	0,06 %

Ejemplo 8:

20 Se prepararon membranas de poliamida compuestas de muestra usando ácido 2-(clorocarbonil)etanoico como monómero objetivo. El contenido total de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,24 % en peso/volumen. Se varió la concentración del monómero objetivo desde 0 hasta 0,03 % peso/volumen al tiempo que la única contribución al contenido de cloruro ácido restante fue por medio de TMC. Como se muestra en la Tabla 8, el paso de sal disminuyó desde 1,46 % hasta 0,73 % con concentraciones crecientes de ácido 2-(clorocarbonil)etanoico.

Tabla 8:

	Concentración de ácido 2-(clorocarbonil)etanoico (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	46,2	1,46 %	1,53	0,09 %
8-1	0,005	46,2	0,88 %	0,04	0,02 %
8-2	0,011	46,3	0,81 %	0,70	0,06 %
8-3	0,022	44,8	0,81 %	0,81	0,00 %
8-4	0,03	44,6	0,73 %	0,58	0,00 %

25

Ejemplo 9:

Se prepararon membranas de poliamida compuestas de muestra usando ácido 5-clorocarbonil pentanoico como monómero objetivo (Muestras 9-2 y 9-4). Con fines de comparación, también se prepararon membranas con 1,4-

5 diclorocarbonil butano y TMC (Muestras de Comparación 9-1 y 9-3). El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,175 % en peso/volumen. Se varió la concentración del monómero objetivo desde 0 hasta 0,02 % en peso/volumen, al tiempo que la única contribución al contenido restante de cloruro de ácido fue por medio de TMC. Como se muestra en la Tabla 9, las membranas preparadas con el monómero objetivo, ácido 5-clorocarbonil pentanoico (Muestras 9-2 y 9-4) demostraron una mejora del paso de sal, en comparación con las muestras preparadas con un aditivo de 1,4-dicloro carbonil butano estructuralmente similar (Muestras 9-1 y 9-3).

Tabla 9:

Muestra N°.	Concentración de monómero (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Dev. Est. Flujo (GFD)	Dev. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	36,7	0,65 %	2,57	0,06 %
9-1	0,007	34,3	0,61 %	1,50	0,09 %
9-2	0,007	31,0	0,38 %	1,14	0,01 %
9-3	0,02	33,8	0,70 %	0,60	0,10 %
9-4	0,02	32,5	0,45 %	0,72	0,03 %

10 Ejemplo 10:

15 Se preparó una membrana de poliamida compuesta de muestra usando ácido 9-clorocarbonil nonanoico como monómero objetivo. Con fines de comparación, también se preparó una membrana de control sin el monómero objetivo. El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,21 % de peso/volumen. La concentración del monómero objetivo fue de 0,011 % peso/volumen, al tiempo que la única contribución al contenido restante de cloruro de ácido fue mediante TMC. Como se muestra en la Tabla 10, las membranas preparadas con ácido 9-clorocarbonil nonanoico mostraron aproximadamente 26 % de mejora en el paso de sal con respecto a la membrana de control.

Tabla 10:

Muestra N°.	Concentración de monómero (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Dev. Est. Flujo (GFD)	Dev. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	38	0,53 %	0,55	0,02 %
10-1	0,011	34,4	0,39 %	1,67	0,03 %

20 Ejemplo 11:

25 Se prepararon membranas de poliamida compuestas de muestra usando ácido 2,4-dioxo-3-oxabicyclo [3.3.1] nonano-7-carboxílico como monómero objetivo. Con fines de comparación, también se preparó una membrana de control sin el monómero objetivo. El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,24 % en peso/volumen. La concentración del monómero objetivo fue de 0,03 % en peso/volumen al tiempo que la única contribución al contenido de cloruro ácido restante fue por medio de TMC. Como se muestra en la Tabla 11, el monómero objetivo mostró una mejora en el paso de sal comparada con la membrana únicamente con TMC.

Tabla 11:

Muestra N°.	Concentración de monómero (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	47,2	0,82 %	0,36	0,11 %
11-1	0,03	44,3	0,63 %	0,97	0,04 %

Ejemplo 12: (Comparación)

- 5 Se preparó una membrana de poliamida compuesta de muestra usando 1,8-diclorocarboniloctano en fase no polar. Con fines de comparación, también se preparó una membrana de control sin 1,8-diclorocarboniloctano. El contenido total de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,21 % en peso/volumen. La concentración del monómero de muestra no hidrolizado, 1,8-diclorocarboniloctano, fue de 0,011 % peso/volumen, mientras que la única contribución al contenido restante de cloruro de ácido fue mediante TMC. Como se muestra en la Tabla 12, no se observó mejora sustantiva en el paso de sal cuando no se hidrolizó el cloruro de ácido polifuncional de muestra.

Tabla 12:

Muestra N°.	Concentración de monómero (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	41,2	0,68 %	0,97	0,07 %
12-1	0,011	40,3	0,68 %	3,08	0,16 %

Ejemplo 13:

- 15 Se prepararon membranas de poliamida compuestas de muestra usando una disolución acuosa de mPD de 3,5 % en peso y una disolución no polar que incluía TMC y ácido 4-(clorocarbonil)butanoico como monómero objetivo en un disolvente isoparafínico (ISOPAR L). El contenido de TMC de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,11 % en peso/volumen. Ninguna muestra incluyó tributilfosfato (TBP). La concentración del monómero objetivo fue de aproximadamente 0,011 % peso/volumen en la Muestra 13-1 y 0 % en el control. La disolución no polar también contenía 4 % de mesitileno como co-disolvente. El paso de sal disminuyó como resultado de la incorporación de ácido 4-(clorocarbonil)butanoico en el polímero.

Tabla 13:

Muestra N°.	Concentración de monómero (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	26,3	0,60 %	0,25	0,12 %
13-1	0,01	25,7	0,56 %	0,42	0,02 %

Alternativas TBP para preparar membranas con mhTMC

- 25 Se produjeron todas las membranas usando el método de colada a mano. Se sumergieron los soportes de polisulfona (colada a partir de disoluciones de 16,5 % en peso en dimetilformamida (DMF) en disoluciones acuosas de 3,5 % en peso de meta-fenilendiamina (mPD). A continuación, se extrajo el soporte resultante a través de la tabla de reacción a una velocidad constante al tiempo que se aplicó una capa uniforme y fina de una disolución no polar. La disolución no polar incluyó material isoparafínico (ISOPAR L), cloruro ácido de trimesoilo (TMC) y un aditivo adicional identificado a continuación. Se retiró el exceso de disolución no polar por medio de lavado con hexano y se mantuvo la membrana compuesta resultante en agua. Posteriormente, se sometieron muestras de ensayo de las membranas de muestra a ensayo convencional usando una disolución salina acuosa (2000 ppm de NaCl) a 225 psi, pH 8 y temperatura ambiente. Los resultados de ensayo se resumen en las tablas que se proporcionan a

continuación.

Ejemplo 14:

- 5 Se prepararon membranas de poliamida compuestas de muestra usando fosfato de tris(2-etil hexilo) (TEHP). El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante en 0,13 % en peso/volumen. La concentración del cloruro de trimesoilo mono-hidrolizado (referida como mhTMC) se varió desde 0 hasta 0,03 % peso/volumen al tiempo que la única contribución al contenido de cloruro de ácido restante fue mediante TMC. La concentración de TEHP se mantuvo constante en 0,235 % peso/volumen.

Tabla 14

Muestra Nº.	Concentración de mhTMC (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	33,09	0,41 %	4,10	0,17 %
14-1	0,01	22,16	0,64 %	1,96	0,03 %
14-2	0,03	31,25	0,41 %	0,68	0,02 %

- 10 Ejemplo 15:

- 15 Se prepararon membranas de poliamida compuestas de muestra usando fosfato de trietilo (TEP). El contenido total de cloruro de ácido de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,13 % peso/volumen. La concentración del cloruro de trimesoilo mono-hidrolizado (referida como mhTMC) se varió desde 0 hasta 0,01 % peso/volumen, al tiempo que la única contribución al contenido de cloruro de ácido restante fue mediante TMC. Se mantuvo la concentración de TEP constante en 0,098 % peso/volumen.

Tabla 15

Muestra Nº.	Concentración de mhTMC (% en peso/volumen)	Flujo (GFD)	Paso de NaCl (%)	Desv. Est. Flujo (GFD)	Desv. Est. Paso de NaCl (%)
Control	0	34,791	0,367 %	2,65	0,04 %
15-1	0,01	32,752	0,34 %	2,65	0,04 %

REIVINDICACIONES

5 1.-Un método para preparar una membrana de poliamida compuesta que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida de película fina, en el que el método comprende la etapa de aplicar un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de ácido polifuncional a una superficie del soporte poroso y polimerizar interfacialmente los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina,

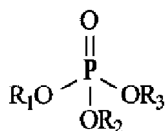
en el que el método se caracteriza por aplicar una disolución de revestimiento a la superficie del soporte poroso que comprende:

i) un disolvente de hidrocarburo:

10 ii) más de 0,01 por ciento en peso de un monómero adicional que comprende un monómero de ácido carboxílico que comprende un resto alifático o aromático sustituido con un grupo funcional de ácido carboxílico individual y al menos un grupo funcional de haluro de acilo y que comprende igual o menos de 30 átomos de carbono, y

iii) un compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo representado por medio de la Fórmula (I):

Fórmula (I):



15 en la que, R₁, R₂ y R₃ se escogen de forma independiente entre hidrógeno y grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de R₁, R₂ y R₃ sean hidrógeno,

en el que la polimerización interfacial se lleva a cabo en presencia del monómero de ácido carboxílico y el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo.

20 2.- El método de la reivindicación 1, en el que la disolución de revestimiento además comprende el monómero de haluro de acilo polifuncional.

3.- El método de la reivindicación 1, en el que el monómero de ácido carboxílico está presente en la disolución de revestimiento a una concentración mayor que su límite de solubilidad en el disolvente de hidrocarburo pero menor que su límite de solubilidad en la disolución de revestimiento.

25 4.- El método de la reivindicación 1, en el que el monómero de ácido carboxílico está presente en la disolución de revestimiento a una concentración mayor que 0,02 por ciento en peso.

5.- El método de la reivindicación 2, en el que la disolución de revestimiento además comprende el monómero de haluro de acilo polifuncional.

30 6.- El método de la reivindicación 1, en el que el monómero de ácido carboxílico es un análogo mono-hidrolizado del monómero polifuncional.

7.- El método de la reivindicación 1, en el que el monómero de ácido carboxílico se forma in-situ en una disolución de revestimiento preparada por medio de combinación de agua con el monómero de haluro de acilo polifuncional, compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo y el disolvente de hidrocarburo.

8.- El método de la reivindicación 7, en el que la disolución de revestimiento comprende:

35 i) agua a una concentración menor de 1 % en peso,

ii) el monómero de haluro de acilo polifuncional a una concentración menor que 10 % en peso y

iii) el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo a una concentración menor que 10 % en peso.

9.- El método de la reivindicación 7, en el que la disolución de revestimiento comprende:

i) agua a una concentración menor de 0,5 % en peso,

40 ii) el monómero de haluro de acilo polifuncional a una concentración menor que 5 % en peso y

iii) el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo a una concentración menor que 5 % en peso.

10.- El método de la reivindicación 7, en el que la disolución de revestimiento comprende el monómero de haluro de

acilo polifuncional en una proporción molar con agua de 1:2 a 100:1.

11.- El método de la reivindicación 7, en el que la disolución de revestimiento comprende el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo en una proporción molar con el monómero de haluro de acilo polifuncional de 100:1 a 1:1000.

5 12.- El método de la reivindicación 7, en el que la disolución de revestimiento comprende al menos 80 % en volumen/volumen del disolvente de hidrocarburo.

13.- El método de la reivindicación 2, en el que el monómero de ácido carboxílico y el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo se proporcionan en la disolución de revestimiento en una proporción molar de 1:1000 a 2:1.

14.- El método de la reivindicación 2, en el que el monómero de ácido carboxílico y el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo se proporcionan en la disolución de revestimiento en una proporción molar de 1:100 a 1:1.