

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 412**

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 12702684 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2632575**

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

30 Prioridad:

**24.01.2011 US 201161435481 P**

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

**17.06.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 574 412 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 obtener una membrana de poliamida de material compuesto

### Campo de la invención

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

### 5 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 a partir de 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 una amplia gama 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, sulfenilo, sulfenilo, sulfurilo, fosforilo, fosfonilo, fosfinilo, tiofosforilo, tiofosfonilo 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 ambas 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/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> a una de las disoluciones de revestimiento. El documento US 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 2010/12326 y WO 21/120327 describen el uso de diversos haluros de acilo polifuncionales y sus correspondientes homólogos parcialmente hidrolizados. La patente de EE.UU. 4.812.27 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 que la acompañan.

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 distinto a los monómeros de amina polifuncional y haluro de ácido previamente mencionados y que comprende un resto aromático sustituido con al menos un 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 a partir de una disolución no polar común en una relación en moles de 0,0001:1 a 1:1; y/o ii) aplicar este monómero adicional a la capa de poliamida de película fina, en donde el monómero adicional se aplica a partir de una disolución no polar a una concentración de 0,5 a 5% peso/volumen. La invención incluye muchas realizaciones adicionales.

### 45 Descripción detallada

La invención no está particularmente limitada 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 osmosis directa (OF), osmosis 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 aproximadamente 95% de las sales que tienen iones monovalentes tal como el cloruro de sodio. Las membranas de material compuesto de OI también rechazan típicamente más de aproximadamente 95% de moléculas inorgánicas, así como moléculas orgánicas con pesos moleculares superiores a aproximadamente 100 Daltons. 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 de aproximadamente 50% (y a menudo más del 90%) de las sales que tienen iones divalentes - dependiendo de la especie de ion 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 superiores a aproximadamente 200 a 500 Daltons.

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 inferior a 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 varía preferiblemente de aproximadamente 0,001 a 0,5 µm. Ejemplos no limitativos de soportes porosos incluyen los realizados con: polisulfona, poliéter sulfona, poliimida, poliamida, polieterimida, poliacrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), polietileno, polipropileno, y diversos polímeros halogenados tal 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 suele describir 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 superficie específica de soporte poroso, y más preferiblemente de aproximadamente 5 a 500 mg/m<sup>2</sup>. 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 monómero de 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 usa 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, mediante una etapa de revestimiento a partir de la disolución, en donde el monómero de amina polifuncional es revestido típicamente a partir de una disolución de base acuosa o polar y el haluro de acilo polifuncional a partir de una disolución 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 rociado, revestimiento de película, por rodillo, o a través del uso de un depósito 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 (p. ej., 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, tal 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 aplicada sobre el soporte poroso, el exceso de disolución se puede retirar de manera opcional.

El monómero de haluro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos haluro de acilo, y es revestido preferiblemente a partir de un disolvente con base orgánica o no polar, aunque el haluro de acilo polifuncional puede ser proporcionado 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 limitativos 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. Ejemplos no limitativos de haluros de acilo polifuncionales alicíclicos incluyen: cloruro de ácido ciclopropanotricarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanotricarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanotricarboxílico, cloruro de ácido tetrahidrofurantetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanodicarboxílico y cloruro de ácido 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 de 0,05 a 3 por ciento en peso, y se puede proporcionar como parte de una operación de revestimiento continua. Los disolventes adecuados son aquellos que son capaces de disolver el haluro de acilo polifuncional y que son inmiscibles con agua, p. ej., hexano, ciclohexano, heptano e hidrocarburos halogenados, tal como la serie FREON. Los 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.

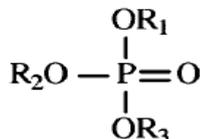
5 La disolución no polar puede incluir materiales adicionales, que incluyen codisolventes, agentes de transferencia de fase, agentes solubilizantes y agentes acomplejantes, en donde los aditivos individuales pueden servir a múltiples funciones. Los codisolventes representativos incluyen: benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno-éter dimetilico 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 una amplia gama de agentes acomplejantes representativos que se pueden combinar con la disolución no polar antes de llevar a cabo la polimerización interfacial. Una clase de estos agentes acomplejantes se representa mediante la Fórmula (I).

Fórmula (I):



15 donde  $\alpha$  es un núcleo de unión que no contiene azufre seleccionado de elementos que se sitúan 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 de 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, 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, circonio, 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, wolframio, renio, osmio, iridio, platino, oro, mercurio, talio, plomo, bismuto (típicamente no se prefiere bismuto) y polonio; (2) los siguientes semiconductores: silicio, selenio y germanio y (3) fósforo. Los núcleos de unión particularmente preferidos incluyen: Al, Si, P, As, Sb, Se y Te y metales tales como: Fe, Cr, Co, Ni, Cu y Zn. L es un grupo 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).  $\beta$  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 de 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; alcanos-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 estos agentes acomplejantes se representa mediante la Fórmula (II).

Fórmula (II):



40 en donde "P" es fósforo, "O" es oxígeno y  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  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, ter-butilo, etc., que 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  $C_1$ - $C_{12}$  no sustituidos, ramificados o no ramificados, y más preferiblemente grupos alifáticos  $C_1$ - $C_8$  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 previamente mencionados se prefieren añadir a la disolución de revestimiento con base orgánica o no polar que contiene el haluro de acilo polifuncional en una

relación con el monómero de haluro de acilo polifuncional de aproximadamente de 1:5 a 5:1, siendo preferida de 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.

5 Una vez puestos en contacto entre sí, 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", proporciona a la membrana de material compuesto su principal medio para separar soluto (p. ej., sales) de disolvente (p. ej., 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 los tiempos de contacto varían 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 temperatura ambiente.

15 El presente método incluye la etapa de aplicar un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo polifuncional a una superficie del soporte poroso y polimerizar de manera interfacial los monómeros para formar una capa de poliamida de película fina. El presente método se caracteriza por incluir al menos una de las siguientes etapas: i) realizar la polimerización interfacial en presencia de un monómero adicional (distinto a los monómeros de amina polifuncional y haluro de acilo previamente mencionados) que comprende un resto aromático sustituido con al menos un grupo funcional ácido carboxílico (que incluye expresamente sales del mismo y precursores de ácidos 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 a partir de una disolución no polar común en una relación en moles de 0,0001:1 a 20 1:1; y/o ii) aplicar este monómero a la capa de poliamida de película fina después de que la polimerización interfacial se haya completado sustancialmente, en donde el monómero adicional se aplica a partir de una disolución no polar a una concentración de 0,5 a 5% peso/volumen.

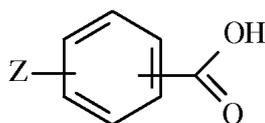
25 La expresión grupo funcional "reactivo con aminas" se refiere a un grupo funcional que es reactivo con los grupos funcionales amina del monómero de amina polifuncional durante la polimerización interfacial, es decir, durante el período de tiempo y condiciones presentes durante la formación de la capa de poliamida de película fina. Esto requiere generalmente de una reacción sustancial en unos pocos segundos de contacto a temperatura ambiente a presión atmosférica normal. Ejemplos representativos de grupos funcionales reactivos con aminas incluyen: anhídrido, isocianato y epoxi. En una realización preferida, el grupo funcional reactivo con aminas es un anhídrido. 30 Cuando está presente durante la polimerización interfacial, se cree que el monómero del aditivo 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.

35 El monómero adicional 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 de anillo aromáticas representativas incluyen heteroarenos tales como piridina, pirazina, furano y tiadiazol. Se prefiere una estructura de anillo de benceno.

40 Además de estar sustituido con un único grupo funcional ácido carboxílico (que incluye 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 período 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 estar no sustituidos o sustituidos con restos tales como grupos halógeno, 45 cetona, nitrilo y éter.

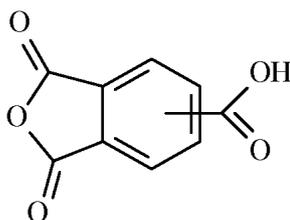
En otra realización, el resto aromático incluye un único grupo funcional ácido carboxílico. Una clase de monómeros preferidos se representa mediante la Fórmula (III).

Formula (III):



50 en donde Z es un grupo funcional seleccionado de anhídrido, isocianato y epoxi, siendo preferido anhídrido. Z y el grupo de función ácido carboxílico se sitúan preferiblemente en la posición meta o para en el anillo de benceno. Una subclase preferida de monómeros se representa mediante la Fórmula (IV).

Formula (IV):



Otros monómeros representativos incluyen: anhídrido 4-carboxiftálico y anhídrido 4-carboxiftálico, (junto con sales de los mismos y precursores de ácidos).

5 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 al monómero de haluro de ácido polifuncional. La etapa de aplicar las disoluciones implica preferiblemente revestir mediante rociado, revestimiento de película, por rodillo, o a través del uso de un depósito 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 aplicar la disolución no polar sobre el soporte poroso. En esta 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 en moles de aproximadamente de 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 previamente descritos, 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., a partir de una disolución separada), 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 previamente, 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 previamente 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.

En muchas realizaciones, las membranas preparadas con el presente monómero presentan un menor paso de soluto cuando se comparan con membranas sustancialmente similares preparadas sin el monómero. Sorprendentemente, en muchas realizaciones las membranas preparadas con el presente monómero presentan un mayor flujo cuando se comparan con membranas sustancialmente similares preparadas con monómeros similares que incluyen dos grupos funcionales reactivos con amina en lugar de uno.

Aunque no se limita a un tipo particular de membrana de poliamida, la presente invención es particularmente adecuada para la aplicación a membranas de material compuesto tales como las usadas comúnmente en aplicaciones de OI y NF, y más particularmente a membranas de 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. Estos polímeros incluyen tensioactivos 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 en general en la patente de EE.UU. 6.280.853; la patente de EE.UU. 7.815.987; los documentos US 2009/022069 y US 2008/0185332 de Mickols y Niu. En algunas realizaciones, estos polímeros se pueden mezclar y/o hacer reaccionar, y pueden ser revestidos o aplicados de otro modo a la membrana de poliamida a partir de 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 interpretarse en modo alguno como que se considere que tales rasgos son requeridos, esenciales o críticos para la invención.

### Ejemplos

A menos que se indique otra cosa, 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). A continuación, el soporte resultante fue transportado a través de una mesa de reacción

5 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 depósitos de enjuague con agua y estufas de secado. Después, se sometieron recortes de las membranas de muestra a ensayos habituales usando una disolución salina acuosa (2.000 ppm de NaCl) a 1,3 MPa (150 psi), pH 8, y a temperatura ambiente.

## Ejemplo 1

10 Se prepararon membranas de poliamida de material compuesto de muestra usando una disolución no polar que incluía anhídrido 4-carboxiftálico como el 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 que el contenido de cloruro de acilo restante tuvo aportación únicamente del TMC. La disolución no polar también contenía fosfato de tributilo en una relación en moles estequiométrica con el TMC de aproximadamente 1:1,3. Los resultados del ensayo se resumen a continuación en la Tabla 1.

15 Tabla 1:

Nº de muestra	Conc. de monómero (g/100ml)	Media (flujo medio) (GDF)	Media (paso medio de NaCl)	Desv. Std. (flujo medio)	Desv. Std. (paso medio de NaCl)
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

20 Se prepararon membranas de poliamida de material compuesto de muestra usando una disolución no polar que incluía ácido 4-(oxiran-2-ilmetoxi)benzoico como el monómero adicional. 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. La concentración del monómero adicional varió de 0 a 0,01% p/v, mientras que el contenido de cloruro de acilo restante tuvo aportación únicamente del TMC. La disolución no polar también contenía fosfato de tributilo en una relación en moles estequiométrica con el TMC de aproximadamente 1:1,3. Los resultados del ensayo se resumen a continuación en la Tabla 2.

25 Tabla 2:

Nº de muestra	Conc. de monómero (g/100ml)	Media (flujo medio) (GDF)	Media (paso medio de NaCl)	Desv. Std. (flujo medio)	Desv. Std. (paso medio de NaCl)
1-2	0	43,8	0,76%	1,38	0,03%
2-2	0,01	38,6	0,57%	0,35	0,04%

## Ejemplo 3

30 Se prepararon membranas de poliamida de material compuesto de muestra usando una disolución no polar que incluía anhídrido 4-carboxiftálico como el 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 de aproximadamente 0,016% p/v en las muestras 2-3 y 0% en las muestras 1-3. La disolución no polar también contenía 9% de mesitileno como un codisolvente. Los resultados del ensayo se resumen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3:

Nº de muestra	Conc. de monómero (g/100ml)	Media (flujo medio) (GDF)	Media (paso medio de NaCl)	Desv. Std. (flujo medio)	Desv. Std. (paso medio de NaCl)
1-3	0	25,0	0,51%	0,398	0,02%
2-3	0,016	26,3	0,48%	1,417	0,02%

Ejemplo 4

5 Se prepararon membranas de poliamida de material compuesto de muestra usando una disolución no polar que incluía TMC y ácido 4-(oxiran-2-ilmetoxi)benzoico como el monómero adicional. El contenido de TMC de las disoluciones no polares usadas para preparar cada muestra se mantuvo constante a 0,11% p/v. La concentración del monómero adicional fue de aproximadamente 0,016% p/v en las muestras 2-4 y 0% en las muestras 1-4. La disolución no polar también contenía 8% de mesitileno como un codisolvente. Los resultados del ensayo se resumen a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4:

Nº de muestra	Conc. de monómero (g/100ml)	Media (flujo medio) (GDF)	Media (paso medio de NaCl)	Desv. Std. (flujo medio)	Desv. Std. (paso medio de NaCl)
1-4	0	28,5	0,94%	1,38	0,04%
2-4	0,016	27,0	0,61%	0,71	0,05%

10

## 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 previamente mencionados y que comprende un resto aromático sustituido con al menos un grupo funcional ácido carboxílico 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 a partir de una disolución no polar común en una relación en moles de 0,0001:1 a 1:1; y

15 ii) aplicar un monómero adicional diferente a los monómeros de amina polifuncional y haluro de ácido previamente mencionados 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 a partir de 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: anhídrido, isocianato y epoxi.

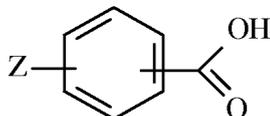
20 2. El método según la reivindicación 1, en donde el resto aromático comprende una pluralidad de grupos funcionales ácido carboxílico.

3. El método según la reivindicación 1, en donde el resto aromático comprende un único grupo funcional ácido carboxílico.

4. El método según la reivindicación 1, en donde el resto aromático comprende un anillo de benceno.

5. El método según la reivindicación 1, en donde el monómero adicional se representa mediante la Fórmula (III):

Fórmula (III):

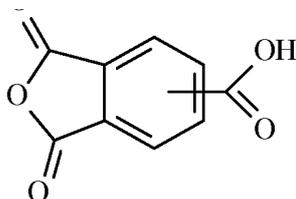


en donde Z es un grupo funcional seleccionado de: anhídrido, isocianato y epoxi.

6. El método según la reivindicación 1, en donde el grupo funcional reactivo con aminas es un anhídrido.

7. El método según la reivindicación 1, en donde el monómero adicional se representa mediante la Fórmula (IV):

Fórmula (IV):



8. El método según 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.