

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 578**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 69/46</b>	(2006.01)
<b>B01D 61/02</b>	(2006.01)
<b>B01D 67/00</b>	(2006.01)
<b>B01D 71/56</b>	(2006.01)
<b>B01D 71/66</b>	(2006.01)
<b>C01F 7/47</b>	(2006.01)
<b>C23F 1/46</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2006 PCT/US2006/031680**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2007 WO07022100**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2006 E 06801450 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 1917289**

54 Título: **Membranas y métodos útiles para aplicaciones cáusticas**

30 Prioridad:

**16.08.2005 US 204425**  
**28.07.2006 US 495810**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.11.2017**

73 Titular/es:

**GE OSMONICS, INC. (100.0%)**  
**5951 Clearwater Drive**  
**Minnetonka, MN 55343, US**

72 Inventor/es:

**KURTH, CHRISTOPHER, J.;**  
**IVERSON, ISAAC, K.;**  
**KLOOS, STEVEN, D.;**  
**HODGINS, LEONARD, T. y**  
**ROLCHIGO, PHILIP, M.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 641 578 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

Membranas y métodos útiles para aplicaciones cáusticas

## ANTECEDENTES DEL INVENTO

5 Las membranas semipermeables desempeñan un cometido importante en la tecnología de tratamientos industriales u otras aplicaciones comerciales y de consumidores. Ejemplos de sus aplicaciones incluyen, entre otras, en biosensores, membranas de transporte, sistemas de suministro de fármacos, sistemas de purificación de agua, absorbentes ópticos y sistemas de separación selectiva para líquidos acuosos y orgánicos que llevan componentes disueltos o suspendidos.

10 Generalmente, las membranas semipermeables trabajan en dispositivos de separación permitiendo que solamente ciertos componentes de una solución o dispersión pasen preferentemente a través de la membrana. El fluido que se hace pasar a través de la membrana es denominado el material permeado y comprende un disolvente a solas o en combinación con uno o más de los otros agentes en solución. Los componentes que no pasan a través de la membrana se denominan usualmente el material retenido. Los materiales permeado y/o retenido pueden proporcionar un producto deseado.

15 La ósmosis inversa (RO acrónimo de reverse osmosis), la nanofiltración (NF, acrónimo de nanofiltration), la ultrafiltración (UF, acrónimo de ultrafiltration), y la microfiltración (MF, acrónimo de microfiltration) son ejemplos de procedimientos realizados con membranas. La microfiltración es un procedimiento de separación que utiliza membranas que tienen unos poros con unos tamaños de desde aproximadamente 0,1 micrómetros hasta aproximadamente 10 micrómetros. La ultrafiltración es un procedimiento de separación que utiliza membranas que tienen poros definidos con unos tamaños de desde aproximadamente 1 nm hasta aproximadamente 0,1 micrómetros. Las membranas de ultrafiltración son caracterizadas frecuentemente por su "corte de pesos moleculares", una técnica que define la capacidad de las membranas de ultrafiltración para separar polímeros a partir de un disolvente. Un método de corte de pesos moleculares se describe en el método ASTM E1343-90(1997)e1: "Standard Test Method for Molecular Weight Cutoff Evaluation de Flat Sheet Ultrafiltration Membranes"  
20 = "método de ensayo normalizado para la evaluación del peso de cortes moleculares de membranas de ultrafiltración de láminas planas"  
25

La nanofiltración es un procedimiento en donde una porción favorable de por lo menos un agente pequeño (típicamente menor que 1.000 MW (acrónimo de molecular weight = peso molecular) o una sal) pasa a través de la membrana con el disolvente y se retiene una cantidad deseable de por lo menos otro agente pequeño (típicamente menor que 1.000 MW o una sal). Un ejemplo de un procedimiento de nanofiltración es la desalinización de una solución de un azúcar en donde el 80% de la sal pasa a través de la membrana junto con el agua y el 95% del azúcar se retiene por la membrana. En este ejemplo, el azúcar y la sal se pueden fraccionar. Puesto que la nanofiltración es un procedimiento, la definición de una membrana de nanofiltración es una membrana corrientemente usada en procedimientos de nanofiltración.  
30

La ósmosis inversa es un procedimiento en donde la amplia mayoría de cada agente en solución se retiene por la membrana mientras que el disolvente pasa a través de la membrana, con la condición común de que por lo menos uno de los agentes que se retire en solución ha de ser pequeño (de menos que 1.000 MW o una sal). Ejemplos de procedimientos de ósmosis inversa son la modificación de agua marina, en donde con frecuencia menos de 1 % de las especies en el agua marina se encuentran en el material permeado. Puesto que la ósmosis inversa es un procedimiento, la definición de una membrana de ósmosis inversa es una membrana corrientemente usada en procedimientos de ósmosis inversa.  
35  
40

Se deberá comprender bien que una membrana denominada corrientemente "membrana de nanofiltración" puede ser capaz de realizar una ósmosis inversa y viceversa. Por ejemplo, una denominada membrana de nanofiltración corriente, Desal 5 DK, puede retener más de un 99 % de sulfato de magnesio procedente del agua. En este caso, puesto que se retiene la gran mayoría del sulfato de magnesio y el material permeado contiene una baja cantidad de esta sal, el procedimiento es una ósmosis inversa. Por lo tanto, éste es un ejemplo de un procedimiento de ósmosis inversa que usa una membrana de "nanofiltración". También, una membrana de ósmosis inversa corriente, Desal 3 SG, puede dejar pasar ácido fluorhídrico con agua mientras que retiene a unos iones simples tales como los de sodio, cobre y cloruro. En este ejemplo, la membrana discrimina entre el HF y los otros agentes pequeños en solución, haciendo que sea un procedimiento de nanofiltración que usa una membrana de "ósmosis inversa".  
45  
50

El rendimiento de las membranas de RO y NF está caracterizado típicamente por dos parámetros: flujo de material permeado y rechazo de soluto. El parámetro de flujo indica la velocidad de circulación de un material permeado por unidad de área y por unidad de presión de la membrana. El rechazo indica la capacidad de la membrana para retener ciertos componentes mientras que deja pasar a otros.

Los procedimientos realizados con membranas de RO y NF requieren un gradiente de presión o concentración con el fin de realizar la deseada separación. Cuando se funciona para separar, el procedimiento que usa una membrana de ósmosis inversa sobrepasa la presión osmótica que resulta del proceso de concentración diferencial de sales a través de la membrana. Se debe de aplicar una presión a la solución de alimentación que está siendo separada con el fin de sobrepasar esta presión osmótica y causar un flujo razonable de material permeado. Las membranas de RO y NF exhiben altos caudales o flujos a presiones razonables. Corrientemente, dichos flujos de membranas son del orden de aproximadamente  $1 * 10^{-5}$  a  $50 * 10^{-5}$   $\text{cm}^3/\text{cm}^2 * \text{seg} * \text{atm}$ .

La mayoría de las membranas de RO y NF se construyen como membranas compuestas que tienen una delgada membrana de barrera formada como un revestimiento o capa en la parte superior de un material de soporte poroso. Típicamente, esta membrana de RO y NF se forma por polimerización interfacial de una delgada película sobre un soporte poroso. Por ejemplo la Patente de los EE.UU. 3.744.642 otorgada a Scala divulga un procedimiento interfacial para formar una membrana para la preparación de una membrana de ósmosis inversa. Unas adicionales patentes de los EE.UU. que divulgan membranas de poliamidas y polisulfonamidas incluyen las Patentes de los EE.UU. 4.277.344; 4.761.234; 4.765.897; 4.950.404; 4.983.291; 5.658.460; 5.627.217; 5.693.227; 6.783.711; y 6.837.996. Unas membranas de polímeros de sulfonamida modificados se divulgan en el documento de solicitud de patente internacional WO 01/90223. Unos densos conjugados de polímeros en estrella que incluyen polisulfonamidas se divulgan en el documento US 5527524.

Las actuales membranas preparadas interfacialmente alcanzan sustancialmente las metas de una extremada delgadez y una sustancial libertad de fallas o imperfecciones. Cuanto más cerca llega la membrana de RO o NF a estas dos metas, tanto mejores son sus valores de flujo y rechazo. Estas dos características de espesor mínimo y ausencia de fallas, sin embargo, no son objetivos completamente compatibles. Según disminuye el espesor de la película o membrana polimérica aumenta significativamente la probabilidad de que se formen espacios vacíos en la estructura de película. Desde luego estos orificios o espacios vacíos dan como resultado una pérdida significativa de rechazo de solutos.

Cuando se encuentran unas condiciones de tratamiento para formar dichas membranas delgadas y libres de defectos, con frecuencia se da el caso de que unos cambios en estas condiciones son perjudiciales para el rendimiento. Como resultado, mucho trabajo dedicado a membranas interfaciales mejoradas se ha enfocado en unas vías para alterar la membrana sin cambiar el procedimiento usado para formar inicialmente la membrana. Un medio corriente de afectar el carácter de una membrana pasa por el uso de tratamientos posteriores. Se han divulgado con anterioridad unos tratamientos posteriores que conducen a una permeabilidad mejorada, a un rechazo mejorado y a una resistencia al ensuciamiento mejorada.

Unos tratamientos posteriores pensados para mejorar el rechazo han implicado unas reacciones con moléculas reactivas con aminas. El documento de patente de los EE.UU. 4960517 enseña el uso de unas especies reactivas con aminas que reducen el paso del ácido sulfúrico y el documento US 5582725 enseña el uso de un tratamiento posterior con halogenuros de acilo después de que la membrana se ha hinchado y luego se ha vuelto a secar.

Actualmente hay una necesidad de nuevos métodos de tratamiento posterior que puedan escogerse independientemente de los reaccionantes que forman las películas y se puedan usar para alterar selectivamente a la película delgada. Esto podría hacer posible la libertad para ajustar a medida la química de los tratamientos posteriores con el fin de mejorar las características de rechazo o de ensuciamiento de la membrana mientras que se retienen los mismos reaccionantes y las mismas condiciones de procedimiento usadas para formar inicialmente la membrana. Estos métodos de tratamiento posterior deberían utilizar unos reaccionantes que sean lo bastante reactivos con grupos residuales de amina como para permitir una rápida modificación, pero no deberán ser altamente reactivos con el disolvente usado en la modificación, por ejemplo alcoholes. Dichos tratamientos posteriores deberían permitir un único procedimiento de fabricación para producir múltiples productos por alteración de la funcionalidad presente en la molécula sometida a tratamiento posterior.

El procedimiento de Bayer se usa industrialmente para recuperar hidróxido de aluminio a partir de bauxita. La patente de los EE.UU. Número 4.786.482 informa acerca del uso de fibras huecas de polisulfona porosas revestidas con una membrana de polisulfona sulfonada semipermeable para reducir los niveles de impurezas orgánicas e inorgánicas en líquidos cáusticos. Aunque esta patente se expidió hace más de 15 años, las membranas no se usan rutinariamente en la industria para purificar unas corrientes altamente cáusticas puesto que no se han identificado membranas que tengan una combinación viable comercialmente de flujo, rechazo y estabilidad frente a materiales cáusticos. Correspondientemente, también existe actualmente una necesidad de materiales y métodos que se puedan usar para retirar impurezas desde corrientes cáusticas, tales como las corrientes cáusticas generadas por un procedimiento de recuperación de alúmina de Bayer.

## SUMARIO DEL INVENTO

La solicitante ha descubierto un método de tratamiento posterior que es independiente de los reaccionantes que forman películas y que se puede usar para alterar selectivamente las propiedades de una delgada película. Este

método permite un único procedimiento de fabricación para producir múltiples productos por alteración de la funcionalidad de amina presente en una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble.

5 El invento proporciona una matriz de polímero de policondensación de polisulfonamida ramificada insoluble modificado que comprende, 1) una matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificado insoluble que comprende residuos de reaccionantes que tienen funcionalidad de amina, y 2) una pluralidad de residuos de arilo de la fórmula Ar-SO<sub>2</sub>- en donde cada Ar es independientemente un grupo arilo o un grupo heteroarilo que difiere de dichos residuos de reaccionantes, y que están enlazados terminalmente por enlaces covalentes con la matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificada insoluble a través de enlaces de sulfonamida.

10 El invento proporciona una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado que comprende, 1) una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble, y 2) una pluralidad de residuos de arilo de la fórmula Ar-SO<sub>2</sub>-, como se ha definido anteriormente en donde cada Ar es, 1) un sistema de anillos monocíclico, bicíclico o policíclico de 6-20 carbonos en el que por lo menos un anillo es aromático, cuyo sistema de anillos está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo, alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), fenilo o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre hidrógeno alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> conjuntamente con el nitrógeno al que ellos están unidos forman un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina; en donde cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) está opcionalmente sustituido con uno o más ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, oxo (=O), tioxo (=S) o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub> y en donde uno o más carbonos de cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede(n) ser reemplazado(s) opcionalmente por -O-, -S- o -NR<sub>c</sub>-, en donde cada R<sub>c</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); o 2) un sistema de anillos monocíclico, bicíclico o policíclico de 1-20 carbonos en el que cada anillo que contiene por lo menos un heteroátomo (es decir que no es un átomo de carbono) es aromático, cuyo sistema de anillos puede 25 opcionalmente estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo, alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre hidrógeno alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> conjuntamente con el nitrógeno al que ellos están unidos forman un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina; en donde cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) está opcionalmente sustituido con uno o más ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, oxo (=O), tioxo (=S) o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub> y en donde uno o más carbonos de cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede(n) ser reemplazado(s) opcionalmente por -O-, -S- o -NR<sub>c</sub>-, en donde cada R<sub>c</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>);

40 Un método para preparar una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado que comprende, tratar una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble que comprende residuos reactivos y que tiene una pluralidad de grupos de amina primaria o secundaria, con un compuesto de la fórmula Ar-SO<sub>2</sub>-X, en donde cada X es un grupo saliente, cada Ar es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y los residuos de reaccionantes no son Ar-SO<sub>2</sub>-, para proporcionar la deseada matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado.

Un método para preparar una matriz de polímero de condensación insoluble modificado comprende tratar una matriz de poliamida ramificada insoluble que tiene una pluralidad de grupos de amina primaria o secundaria con un compuesto de fórmula Ar-SO<sub>2</sub>-X, en donde cada X es un grupo saliente, y cada Ar es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, para proporcionar la matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado.

45 Un método para preparar una matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificada insoluble modificada que comprende tratar una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble que tiene una pluralidad de grupos de amina primaria o secundaria, con un compuesto de la fórmula Ar-SO<sub>2</sub>-X, en donde cada X es un grupo saliente, y cada Ar es 1) un sistema de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos de 6-20 carbonos en el que por lo menos un anillo es aromático, cuyo sistema de anillos está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo, alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>); fenilo, o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre hidrógeno alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), o en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> conjuntamente con el nitrógeno al que ellos están unidos forman un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina; en donde cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) está opcionalmente sustituido con uno o más ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, oxo (=O), tioxo (=S) o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub> y en donde uno o más carbonos de cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede(n) ser reemplazado(s) 50 opcionalmente con -O-, -S- o -NR<sub>c</sub>-, en donde cada R<sub>c</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); o 2) un sistema de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos de 1-20 carbonos en el que cada anillo que contiene por lo menos un heteroátomo (es decir que no es un

átomo de carbono) es aromático, cuyo sistema de anillos puede opcionalmente estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre hidrógeno alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), o en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> conjuntamente con el nitrógeno al que ellos están unidos forman un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina; en donde cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) está opcionalmente sustituido con uno o más ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, oxo (=O), tioxo (=S) o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub> y en donde uno o más carbonos de cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede(n) ser reemplazado(s) opcionalmente por -O-, -S- o -NR<sub>c</sub>, en donde cada R<sub>c</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); para proporcionar la matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado

La solicitante ha encontrado inesperadamente que unas membranas de polisulfonamidas (que incluyen membranas de sulfonamidas primarias) son particularmente útiles para fraccionar los componentes de corrientes de alimentación cáusticas. Se ha encontrado que las membranas de polisulfonamidas poseen una combinación de flujo, rechazo y estabilidad frente a materiales cáusticos que hace que ellos sean una opción comercial viable para fraccionar corrientes cáusticas tales como las generadas por un procedimiento de recuperación de alúmina de Bayer. Por ejemplo, se pueden usar membranas de sulfonamida para concentrar impurezas orgánicas en el líquido de alimentación delante de un incinerador con el fin de disminuir el volumen de material incinerado y/o aumentar la cantidad de materiales orgánicos incinerados. Estos hallazgos son particularmente sorprendentes para membranas que contienen sulfonamidas primarias, puesto que con anterioridad se suponía que los protones de sulfonamidas primarias serían inestables en un entorno cáustico, y que su retirada conduciría a un hinchamiento de la membrana y a un rendimiento disminuido.

Correspondientemente, el invento proporciona un método que comprende poner en contacto una membrana que comprende una matriz de polisulfonamida con una solución de alimentación que tiene un pH de por lo menos aproximadamente 11, de manera tal que la solución de alimentación es fraccionada en un material permeado y en un material retenido.

La Tabla 1 muestra valores de un ensayo de agua salada para membranas producidas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 en comparación con una membrana de control no tratada para diversos cloruros de aril sulfonilo disueltos en MeOH.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

### Definiciones

Como se usa en el presente contexto un "residuo" es la porción de un reaccionante que permanece como parte de una matriz después de que ella haya reaccionado y se compone de átomos presentes en el reaccionante antes de la reacción. Unos átomos adicionales pueden haber salido durante la reacción y pueden haber sucedido otras transformaciones tales como una apertura de anillo, que conduce a diferencias en la estructura entre los residuos y los reaccionantes. Por ejemplo, un cloruro de aril sulfonilo reaccionado con un grupo de amina de una matriz podría formar un residuo de arilo enlazado con sulfonamida; el "residuo" se compone del anillo de arilo, cualesquiera grupos como sustituyentes en el anillo de arilo y el radical de dióxido de azufre; el nitrógeno no podría ser parte del residuo, puesto que él era parte de la matriz de precursor, no del reaccionante. Si en este ejemplo el reaccionante cloruro de aril sulfonilo fuese el cloruro de *p*-toluenosulfonilo, el residuo sería *p*-CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-.

Como se usa en el presente contexto, una "matriz de polímero de condensación ramificado insoluble" es un polímero que posee por lo menos algunos residuos que tienen más de dos sitios en donde se han añadido monómeros, conduciendo a un sitio de ramificación en la cadena de polímero. Los residuos unidos a los sitios de ramificación pueden ser cortos y consistir en solamente 1 residuo adicional, o pueden ser de peso molecular grande y contener cientos o incluso miles de residuos adicionales. Los residuos pueden también conectar con otro sitio de ramificación y formar una reticulación. Los sitios de ramificación pueden caer principalmente a lo largo de un polímero principal dando un estructura a modo de peine, o puede haber una serie de ramales sobre otros ramales dando una estructura dendrítica.

Como se usa en el presente contexto, una matriz "insoluble" es una matriz que es incapaz de formar una solución líquida de una fase con un apropiado disolvente, sin primeramente romper enlaces químicos dentro de la matriz propiamente dicha. Las matrices insolubles resultan típicamente a partir de una reticulación, de una cristalinidad o de otros fenómenos.

Los polímeros de condensación comprenden típicamente grupos funcionales que se repiten, tales como ésteres, amidas, sulfonamidas, uretanos, sulfuros, sulfonas, éteres u otros grupos olefínicos, dentro de su cadena principal

5 polimérica. Ellos se preparan frecuentemente a partir de unos reaccionantes que pierden átomos durante la formación del polímero, dando como resultado un polímero que comprende residuos de los reaccionantes. Por ejemplo, un polímero de condensación se puede formar haciendo reaccionar un reaccionante de poli(halogenuro de sulfonilo) con un reaccionante de poliamina para proporcionar un polímero de condensación de polisulfonamida; durante la reacción de condensación que forma polímeros, se pierde HCl desde los reaccionantes.

10 Como se usa en el presente contexto, el término "matriz" significa una disposición regular, irregular y/o aleatoria de moléculas de polímeros tal que a una escala macromolecular las disposiciones de moléculas pueden mostrar patrones repetidos, o pueden mostrar series de patrones que algunas veces se repiten y algunas veces presentan irregularidades, o pueden no mostrar ningún patrón. Las moléculas pueden o no pueden ser reticuladas. A una  
15 escala tal como se podría obtener a partir de SEM, Rayos X o FTNMR, la disposición molecular puede mostrar una configuración física en tres dimensiones tal como la de redes, mallas, conjuntos, armazones, andamiajes, redes tridimensionales o enmarañamientos de moléculas tridimensionales. La matriz puede ser no autoportante. Preferiblemente la matriz está en la forma de una delgada película con un espesor promedio de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 10.000 nm, y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 400 nm. En la práctica usual, la matriz está configurada groseramente como una película o lámina ultradelgada.

Como se usa en el presente contexto, el término "membrana" significa un material semipermeable que se puede usar para separar componentes de un fluido alimentado en un material permeado que pasa a través de la membrana y en un material retenido que es rechazado o retenido por la membrana.

20 Como se usa en el presente contexto, el término "membrana de material compuesto" significa una matriz estratificada o aplicada como revestimiento sobre al menos un lado de un material de soporte.

Como se usa en el presente contexto, el término "material de soporte" significa cualquier sustrato sobre el que la matriz se puede formar o aplicar. Se incluyen membranas semipermeables especialmente de la clase de micro- y ultrafiltración, una tela, materiales de filtración así como otros. El sustrato puede ser poroso, microporoso o no poroso.

25 Como se usa en el presente contexto, el término "enlazado terminalmente" significa que el grupo está unido por enlaces covalentes a la matriz de polímero en solamente un sitio, y el enlace se efectúa a través de un grupo de sulfonamida.

Tal como se usa en el presente contexto, el término "residuo de arilo" es un residuo como aquí se ha definido, que incluye un grupo arilo o un grupo heteroarilo.

30 Como se usa en el presente contexto, el término "grupo arilo" incluye un sistema de anillos monocíclico, bicíclico o policíclico de 6-20 carbonos en el que por lo menos un anillo es aromático. Un grupo arilo puede opcionalmente estar sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo, alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), fenilo, o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre hidrógeno alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), o en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> conjuntamente con el nitrógeno al que ellos están unidos forman un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina; en donde cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) está opcionalmente sustituido con uno o más ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, oxo (=O), tioxo (=S) o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub> y en donde uno o más carbonos de cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede(n) ser reemplazado(s) opcionalmente por -O-, -S- o -NR<sub>c</sub>-, en donde cada R<sub>c</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). Ejemplos de sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos de 6-20 carbonos en los que por lo menos un anillo es aromático incluyen fenilo, naftilo, indol, antrocenilo, fenantrilo, perileno, pirenilo, tetrahidronaftilo benzopireno y azuleno.

45 Como se usa en el presente contexto, el término "grupo heteroarilo" es un sistema de anillos monocíclico, bicíclico o policíclico con 1-20 carbonos en el que por lo menos un anillo que contiene un heteroátomo (es decir un átomo que no es de carbono) es aromático. Un grupo heteroarilo puede estar sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo, alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), fenilo, o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub>, en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre hidrógeno alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), o en donde R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub> conjuntamente con el nitrógeno al que ellos están unidos forman un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina; en donde cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) está opcionalmente sustituido con uno o más ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, oxo (=O), tioxo (=S) o -NR<sub>a</sub>R<sub>b</sub> y en donde uno o más carbonos de cada alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-carbonilo y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) puede(n) ser reemplazado(s) opcionalmente por -O-, -S- o -NR<sub>c</sub>-, en donde cada R<sub>c</sub> es independientemente hidrógeno, alquilo de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-carbonilo, y alcanóiloxi de (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). Ejemplos de un sistema de anillos monocíclico,  
50  
55

bicíclico o policíclico de 1-20 carbonos en el que un anillo que contiene por lo menos un heteroátomo (es decir un átomo que no es de carbono) incluye piridilo, tienilo, furilo, pirrol, tiofeno, pirimidina, imidazol, indol, isoindol, purina, quinolina, isoquinolina, acridina, benzotiofeno, benzofurano, bencimidazol, oxazol y tiazol.

5 Un "polímero de sulfonamidas primarias" significa un polímero en fase sólida que comprende uno o más grupos de sulfonamida (-SO<sub>2</sub>NH-) en la cadena principal del polímero. Típicamente, dichos polímeros se preparan por lo menos en parte permitiendo que una o más aminas primarias reaccionen con uno o más halogenuros de sulfonilo.

Los "moles de álcali valorable" en una cantidad dada en solución se pueden determinar midiendo los moles de un ácido monoprotónico (por ejemplo ácido clorhídrico) que debe de ser añadido para proporcionar una solución neutra (de pH 7).

10 El "grupo saliente" X puede ser cualquier grupo que sea apropiado para permitir que el reaccionante Ar-SO<sub>2</sub>-X reaccione con una amina primaria o secundaria para formar un enlace de sulfonamida. Se conocen unos apropiados grupos salientes, por ejemplo, véase la Patente de los EE.UU. 4.778.596. Ejemplos de apropiados grupos salientes incluyen halógenos (p.ej. fluoro, cloro o bromo), sulfonatos, sales de piridina y complejos de dimetilamino piridina.

#### Materiales de tratamiento posterior

15 Tal como se ha debatido anteriormente, existe una necesidad de métodos de tratamiento posterior que se puedan escoger independientemente de los reaccionantes que forman películas y que se pueda usar para alterar selectivamente a una delgada película. Dichos métodos de tratamientos posteriores permitirían un único procedimiento de fabricación para producir múltiples productos por alteración de la funcionalidad de amina presente en una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble.

20 Los métodos de tratamiento posterior del invento permiten la preparación de matriz de polímero de condensación ramificado insoluble que comprende, 1) una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble que comprende residuos de reaccionantes, y 2) una pluralidad de residuos de arilo que difieren de dichos residuos de reaccionantes y que están enlazados terminalmente a la matriz de polímero de condensación ramificado insoluble a través de enlaces de sulfonamida. Ha de entenderse que de acuerdo con el invento, el tratamiento posterior con un reaccionante de aril sulfonilo multi-funcional puede dar como resultado alguna reticulación, de manera tal que algunos de los residuos de aril sulfonilo procedentes del tratamiento posterior pueden no estar enlazados terminalmente como se ha definido aquí más arriba. Correspondientemente, en una forma de realización específica del invento, menos del 10 por ciento en peso de la matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado es de residuos de tratamientos posterior que no están enlazados terminalmente. En otra forma de realización específica del invento menos del 5 por ciento en peso de la matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado es de residuos de tratamiento posterior que están enlazados terminalmente. En otra forma de realización específica del invento, menos del 1 por ciento en peso de la matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado es de residuos de tratamiento posterior que no están enlazados terminalmente.

35 En una forma de realización específica del invento, los materiales de matriz modificados del invento pueden ser incorporados en perlas, láminas o películas.

#### Métodos de tratamiento posterior

40 El invento proporciona un método para preparar una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble modificado que comprende tratar una matriz de polímero de condensación ramificado insoluble que comprende residuos de reaccionantes y que tiene una pluralidad de grupos de amina primaria o secundaria, con un compuesto de la fórmula Ar-SO<sub>2</sub>-X, en donde cada X es un grupo saliente y cada Ar es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. De acuerdo con los métodos del invento, los residuos de reaccionantes en la matriz de partida difieren de Ar-SO<sub>2</sub>-. Así, a continuación del tratamiento posterior usando un método del invento, la matriz modificada resultante es rematada con grupos de aril sulfonilo que difieren de los residuos de dentro de la matriz de partida. Correspondientemente, los métodos del invento permiten la preparación de nuevos materiales de matriz que tienen remates únicos en su género que confieren propiedades específicas a la matriz. Por modificación de la composición de los grupos de remate, las propiedades de la matriz pueden ser ajustadas para una aplicación específica.

En una forma de realización específica, la matriz de partida puede ser tratada con una base para facilitar la reacción de formación de una sulfonamida.

50 En otra forma de realización específica, la reacción de formación de una sulfonamida se puede llevar a cabo en el seno de un alcohol inferior (p.ej. metanol).

Aplicaciones cáusticas

5 Se ha encontrado sorprendentemente que unas membranas de polisulfonamidas tienen la capacidad de realizar separaciones en aplicaciones de pH extremadamente alto, incluso a altas temperaturas. Adicionalmente las membranas de sulfonamida rinden especialmente un rendimiento estable en tales condiciones durante periodos de tiempo significativos. Correspondientemente, las membranas de sulfonamidas se pueden usar para realizar separaciones en corrientes de alimentación cáusticas a una escala comercial.

Membranas para aplicaciones cáusticas

10 En una forma de realización del invento la membrana de polisulfonamida es una membrana del invento como aquí se describe. Además de las membranas de polisulfonamidas aquí descritas, unas apropiadas membranas de polisulfonamidas para usarse en los métodos de separación de materiales cáusticos del invento se describen también en Patente de los EE.UU. Número 7138058 y Patente de los EE.UU. Número 7909179. Una particular membrana de polisulfonamida que se puede usar para fraccionar materiales en un entorno cáustico es la membrana Desal KH que es comercializada por GE Osmonics. La membrana KH funciona como un nanofiltro en aplicaciones de alto pH permeando agua y sales de hidróxidos mientras que se retienen impurezas disueltas. Esto es útil para  
15 recuperar materiales valiosos a partir de una corriente cáustica, purificando el material cáustico para su uso renovado o reventa o para ambas cosas.

En una forma de realización, la membrana es una membrana semipermeable en forma de lámina plana (p.ej. cuando la membrana es enrollada para dar un módulo enrollado en espiral).

20 En una forma de realización la membrana está presente en la superficie de fibras huecas porosas (por ejemplo véase la Patente de los EE.UU. Número 4.786.482).

Aplicaciones cáusticas

En una forma de realización, los métodos y las membranas del invento se pueden usar en aplicaciones de nanofiltración para procesar soluciones de alto pH (p.ej. para dejar pasar un álcali).

25 En otra forma de realización, los métodos y las membranas del invento se pueden usar en aplicaciones de ósmosis inversa para procesos con alto pH (p.ej. para concentrar un álcali).

30 En una forma de realización, los métodos y las membranas del invento se pueden usar para procesar extractos de minerales de minas. Por ejemplo en el procedimiento de Bayer para la producción de alúmina, las membranas y métodos del invento se pueden usar para concentrar una alimentación de quemador de líquido, con el fin de retirar el humato de una alimentación de líquido entrante, con el fin de retirar impurezas (p.ej. materiales orgánicos) a partir de una alimentación de lavado de siembra tratado con cal, para retirar impurezas (p.ej. materiales orgánicos) a partir del rebose de un aparato lavador, o para retirar impurezas (p.ej. materiales orgánicos) a partir de una alimentación de líquido gastado. En una forma de realización, los métodos y las membranas del invento se pueden usar con baños de corrosión cáusticos en donde la retirada de impurezas puede acelerar las velocidades de corrosión y reducir al mínimo la generación de desechos.

35 En una forma de realización, los métodos y las membranas del invento se pueden usar con soluciones CIP (acrónimo de clean in place = limpias in situ) ampliamente usadas en la industria alimentaria en donde una purificación podría reducir los requisitos de material cáustico y disminuir la cantidad de desecho generado.

En una forma de realización, los métodos y las membranas del invento se pueden usar en la industria de pasta papelera y de papel para la purificación de soluciones de blanqueo alcalinas, entre otras corrientes.

40 Respaldos para aplicaciones cáusticas

45 Cualquier respaldo apropiado se puede usar para las membranas del invento. Típicamente, el respaldo comprenderá una tela no tejida que tendrá un espesor de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 milésimas y tendrá similares características de permeabilidad al aire y resistencia mecánica que los respaldos no tejidos de membranas de material compuesto. La tela no tejida se compone típicamente de fibras de un material termoplástico que son inherentemente estables frente a las fuertes condiciones cáusticas del invento. En una forma de realización, el material de respaldo para la membrana de material compuesto de polisulfonamida es un material de poli(sulfuro de fenileno) (PPS = acrónimo de polyphenylene sulfide).

Separaciones de materiales cáusticos

5 Los métodos y las membranas del invento se pueden usar para fraccionar una diversidad de componentes de una solución (p.ej. impurezas) para dar fracciones de material retenido o de material permeado. Por ejemplo, la impureza puede ser un material inorgánico (p.ej. un ion metálico, una sal metálica, etc) o un material orgánico (p.ej. una molécula orgánica pequeña, un humato, un aminoácido, un péptido, una proteína, un lípido (p.ej. un ácido graso) o un aceite (p.ej. una sustancia de petróleo)). En una forma de realización, la impureza tiene un peso molecular de por lo menos aproximadamente 200 amu (acrónimo de atomic mass units = unidades de masa atómica). En otra forma de realización la impureza tiene un peso molecular de por lo menos aproximadamente 500 amu. En otra forma de realización la impureza tiene un peso molecular de por lo menos aproximadamente 1.000 amu. En otra forma de realización la impureza tiene un peso molecular de por lo menos aproximadamente 2.000 amu.

Formas de realización específicas para aplicaciones cáusticas

- En una forma de realización la solución de alimentación tiene un pH de por lo menos aproximadamente 12
- En una forma de realización la solución de alimentación tiene un pH de por lo menos aproximadamente 14
- 15 En una forma de realización la solución de alimentación comprende por lo menos aproximadamente 15% en peso de hidróxido de sodio.
- En una forma de realización la solución de alimentación comprende por lo menos aproximadamente 20% en peso de hidróxido de sodio.
- En una forma de realización la solución de alimentación comprende por lo menos aproximadamente 25% en peso de hidróxido de sodio.
- 20 En una forma de realización la solución de alimentación comprende por lo menos 2,5 moles por litro de un álcali valorable.
- En una forma de realización la solución de alimentación comprende por lo menos 5,0 moles por litro de un álcali valorable.
- 25 En una forma de realización la solución de alimentación comprende por lo menos 6,25 moles por litro de un álcali valorable.
- En una forma de realización la solución de alimentación está a una temperatura de por lo menos aproximadamente 50 °C.
- En una forma de realización la solución de alimentación está a una temperatura de por lo menos aproximadamente 75 °C.
- 30 En una forma de realización la solución de alimentación está a una temperatura de por lo menos aproximadamente 100 °C.
- En una forma de realización la solución de alimentación comprende por lo menos una impureza que está concentrada en el material permeado o en el material retenido.
- 35 En una forma de realización la solución de alimentación comprende por lo menos una impureza que está concentrada en el material retenido.
- En una forma de realización el rechazo de la impureza es por lo menos aproximadamente 35 %.
- En una forma de realización el rechazo de la impureza es por lo menos aproximadamente 50 %.
- En una forma de realización el rechazo de la impureza es por lo menos aproximadamente 75 %.
- En una forma de realización el rechazo de la impureza es por lo menos aproximadamente 90 %.
- 40 En una forma de realización el rechazo de la impureza es por lo menos aproximadamente 98 %.

## ES 2 641 578 T3

En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 35 % de la impureza a continuación de por lo menos 48 horas de contacto con la solución de alimentación.

En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 50 % de la impureza a continuación de por lo menos 48 horas de contacto con la solución de alimentación.

- 5 En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 75 % de la impureza a continuación de por lo menos 48 horas de contacto con la solución de alimentación.

En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 90 % de la impureza a continuación de por lo menos 48 horas de contacto con la solución de alimentación.

- 10 En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 98 % de la impureza a continuación de por lo menos 48 horas de contacto con la solución de alimentación.

En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 35 % de la impureza a continuación de por lo menos 5 días de contacto con la solución de alimentación.

En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 50 % de la impureza a continuación de por lo menos 5 días de contacto con la solución de alimentación.

- 15 En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 75 % de la impureza a continuación de por lo menos 5 días de contacto con la solución de alimentación.

En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 90 % de la impureza a continuación de por lo menos 5 días de contacto con la solución de alimentación.

- 20 En una forma de realización la membrana rechaza por lo menos 98 % de la impureza a continuación de por lo menos 5 días de contacto con la solución de alimentación.

El invento será ilustrado ahora por los siguientes Ejemplos no limitativos.

### Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo) Procedimiento de tratamiento posterior representativo para una membrana de poliamida

- 25 Una membrana para ósmosis inversa de poliamida de material compuesto de lámina plana seca (FT30 procedente de FilmTec) se sujetó entre dos bastidores de material plástico de 20,32x27,94 cm (8"x11"). Se vertió agua desionizada DI sobre la cara delantera a una profundidad de 6,35 mm (¼") y se permitió empapar durante 20 minutos. Una solución al 1 % (p/p = peso/peso) del cloruro de aril sulfonilo (véase la Figura 1) se produjo recientemente en MeOH con 0,2% (p/p) de trietil amina. El agua se retiró desde la cara delantera de la membrana simplemente escurriendo durante unos pocos segundos. La solución de MeOH que contenía el cloruro de aril sulfonilo se vertió sobre la cara delantera de la membrana a una profundidad de 3,18 mm (1/8") y se permitió que estuviese en contacto con la membrana durante 2 minutos. La solución de metanol se escurrió y luego los lados de las caras delantera y trasera de la membrana se enjuagaron con agua en exceso. La membrana se mantuvo húmeda hasta el ensayo.

Ejemplo 2 Procedimiento de tratamiento posterior representativo para una membrana de polisulfonamida

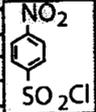
- 35 Un marco de mano de la membrana de polisulfonamida de base se produjo como sigue. Una membrana para UF diaria de PES comercialmente disponible se sujetó entre dos bastidores de material plástico de 20,32x27,94 cm (8"x11") y la cara delantera de la membrana se enjuagó con agua en exceso para retirar los materiales químicos residuales. El agua se escurrió. Se añadió una solución acuosa de piperazina al 2% que también contenía 2% (p/p) de TEA y 4% de ácido canfo sulfónico y 0,1% de 4-(N,N-dimetilamino)-piridina al lado de cara delantera del bastidor de manera tal que la profundidad de la solución fuese de 3,18 mm (1/8"). Se dejó permanecer en contacto durante 1 minuto. La solución acuosa de amina se escurrió y se dejó salir durante unos pocos segundos. Las gotitas en exceso de la solución de amina se midieron al salir desde la superficie de la membrana moviendo la cara delantera de la membrana por debajo de una cuchilla de aire. La membrana cargada con amina se desplegó inmediatamente a estado plano y se vertieron cuidadosamente 200 ml de cloruro de 1,3,6-naftaleno trisulfonilo al 0,16% (p/p) en una solución de mesitileno : Isopar G 20:80 que se había calentado previamente a 90°C sobre la esquina de la superficie del bastidor. La solución se dejó estar en contacto con el bastidor durante 2 minutos y luego se escurrió con la temperatura del líquido escurrido de aproximadamente 45°C. Después de haber escurrido la fase orgánica, el bastidor se colocó en un horno de convección con la cara delantera hacia arriba en un ángulo de 45° durante 8

## ES 2 641 578 T3

5 minutos a 100°C. Después de retirar la membrana del horno y dejarla enfriar a la TA (temperatura ambiente), la membrana se humedeció con agua DI durante 20 minutos como en el Ejemplo 1. Después de haber retirado el agua, una solución acuosa de NaOH al 1% (p/p) se vertió sobre la cara delantera de la membrana durante 1 minuto y se escurrió. Se realizó un breve enjuague de la superficie de la membrana con aproximadamente 10 ml de agua. La membrana húmeda se extendió con la cara delantera hacia arriba e inmediatamente se vertió la solución de MeOH constituida como en el Ejemplo 1. El período de tiempo de permanencia y el enjuague fueron idénticos a los del Ejemplo 1. La membrana se mantuvo húmeda hasta realizar el ensayo.

10 La Tabla 1 muestra los valores del ensayo de agua con sal para membranas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 en comparación con la membrana de control (= testigo) no tratada para diversos cloruros de aril sulfonilo disueltos en MeOH. Todos los datos se recogieron a 1,55 MPa (225 psig), pH de 7 a 7,5, 2.000 ppm de NaCl en agua DI, 75°F, flujo cruzado 1 gpm en celdas de flujo cruzado con un área de membrana de 35 cm<sup>2</sup>. Los datos de permeabilidad en unidades del valor A (10<sup>-5</sup> cm/atm\*s) (1 atm = 0,1 MPa). Los datos de transmisión de sal (% de paso) se midieron como conductividad de material permeado sobre la alimentación.

TABLA 1

	Ejemplo 1 (poliamida)	Valor A	% paso	Ejemplo 2 (polisulfonamida)	Valor A	% paso
	294-76b	6.3	0.16	294-59	3.0	1.2
	control	8.1	0.47	control	9.7	40.5
				294-63a	3.4	4.2
				control	14.3	46.7
	294-76b	6.4	0.19			
	control	8.1	0.47			
	294-87a	8.9	0.55	294-87a	6.9	8.9
	control	9.7	0.82	control	15	43.2
	294-65b	6.1	0.78	294-65c	5.1	6.8
	control	8.5	0.68	control	14.8	53.7
				294-66a	3.2	1.7
				control (58a)	11.1	54.6
	294-70c	6.8	0.48	294-70a	2.2	1.9
	control	8.0	0.71	control	11.1	54.6
	294-70e	6.5	0.41	294-74d	10.1	2.5
	control	8.5	0.68	control	14.3	46.7
	294-74a	5.6	0.33	294-74g	8.3	3.8
	control	8.2	0.72	control	14.3	46.7
	294-74b	7.3	0.25	294-74d	10.1	4.5
	control	8.2	0.72	control	14.3	46.7
	294-72b	7.3	0.37	294-72a	7.3	2.9
	control	8.5	0.68	control	14.3	46.7
	294-74c	6.2	0.26			
	control	8.5	0.68			
	294-92c	8.9	0.74	294-94b	7.3	7.2
	control	9.9	1.2	control	17	40
	294-93b	8.6	0.62			
	control	9.8	1.08			
	294-70d	7.8	0.66	294-70b	10.1	41.4
	control	8.0	0.71	control	11.1	54.6



Ejemplo 3 (comparativo)

Una membrana para ósmosis inversa de poliamida de material compuesto de lámina plana comercial (FT30 procedente de FilmTec) se trató posteriormente como en el Ejemplo 1 con la excepción de que se usó 3 % (p/p) de cloruro de p-nitrobenceno sulfonilo en la solución de MeOH. Luego la membrana se ensayó en soluciones acuosas de NaCl salobres normalizadas y una alta salinidad con NaCl al 3,5% simulaba a una solución de agua marina (Tabla 2). Después de ensayar con soluciones acuosas de NaCl al 0,20%, 3,5% y 0,20% secuencialmente la membrana y el control sin tratar se cloraron mientras que se funcionaba en las celdas de ensayo con 70 ppm de NaOCl a un pH de (8,5, 25° C (77°F) durante 30 minutos. El NaOCl se retiró y la membrana tratada y el control sin tratar se ensayaron con NaCl al 0,20% y 3,5% secuencialmente de nuevo (Tabla 2). Las presiones y las temperaturas se dan y las unidades de permeabilidad y de transmisión de sal son como en la Tabla 1.

Tabla 2

<b>Tratamiento posterior de acuerdo con el Ejemplo 3</b>					
orden del experimento	Concentración de NaCl (%)	Valor A	Paso de NaCl (%)	Temperatura (grados C)	Presión (PSIG)
1	0.2	5	0.27	25	227
2	3.5	2.5	0.25	24	804
3	0.2	3.6	0.2	25	228
4	Cloración en celdas				
5	0.2	3.3	0.11	25	226
6	3.5	2.3	0.22	26	796
<b>Control para el Ejemplo 3</b>					
orden del experimento	Concentración de NaCl (%)	Valor A	Paso de NaCl (%)	Temperatura (grados C)	Presión (PSIG)
1	0.2	11.1	1.41	25	227
2	3.5	4.7	1.4	24	804
3	0.2	7.8	1.52	26	225
4	Cloración en celdas				
5	0.2	7.1	0.36	25	226
6	3.5	4.2	1.05	26	796

Ejemplo 4 (comparativo)

Una membrana para ósmosis inversa de poliamida de material compuesto de lámina plana comercial (FT30 procedente de FilmTec) se trató posteriormente como en el Ejemplo 1 con la excepción de que la solución de metanol contenía 4 % (p/p) de etilen glicol dimetil éter y solamente contenía 0,1 % de trietil amina. Se usaron diversos cloruros de aril sulfonilo incluyendo los cloruros de di- y trisulfonilo. Las membranas fueron ensayadas en condiciones de RO salobres normalizadas (2.000 ppm de NaCl en agua DI, pH 7, 1,55 MPa (225 psig), 24° C (75°F), 1 gpm de flujo cruzado) y los datos se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3**

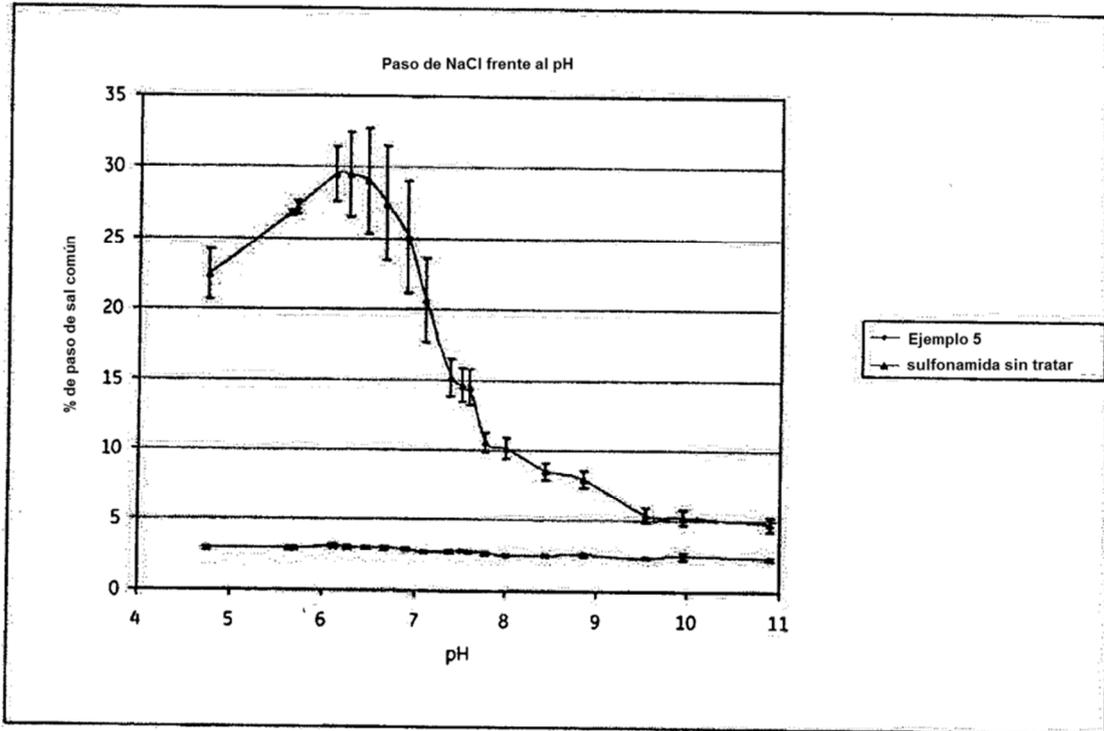
Secuencia de ensayo	Membrana	Cloruro de aril sulfonilo	Valor A	% de paso
1	Ejemplo 4	Cloruro de m-benceno disulfonilo	7.6	0.61
1		Cloruro de p-nitrobenceno sulfonilo	5.6	0.47
1		Cloruro de 1,3,5-benceno trisulfonilo	9.8	0.50
1	Control para el Ejemplo 4	AG-F sin tratar	8.9	2.62
Cloración como en el Ejemplo 3				
3	Ejemplo 4	Cloruro de m-benceno disulfonilo	7.8	0.28
3		Cloruro de p-nitrobenceno sulfonilo	5.5	0.21
3		Cloruro de 1,3,5-benceno trisulfonilo	1.1	0.32
3	Control para el Ejemplo 4	AG-F sin tratar	9.1	0.45

**Ejemplo 5**

Se produjo una membrana de polisulfonamida y se trató posteriormente como en el Ejemplo 2 excepto que se usó cloruro de m-benceno disulfonilo en vez de los cloruros de aril monosulfonilo enumerados en la Tabla 1. La membrana se ensayó con NaCl y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en agua y los datos se muestran en la Tabla 4. También esta membrana se ensayó con 2.000 ppm de NaCl en diversos valores del pH a lo largo de una membrana de control de polisulfonamida no tratada producida como según el Ejemplo 2. La representación gráfica del % de rechazo para las membranas tratadas y no tratadas en función del pH se muestra seguidamente.

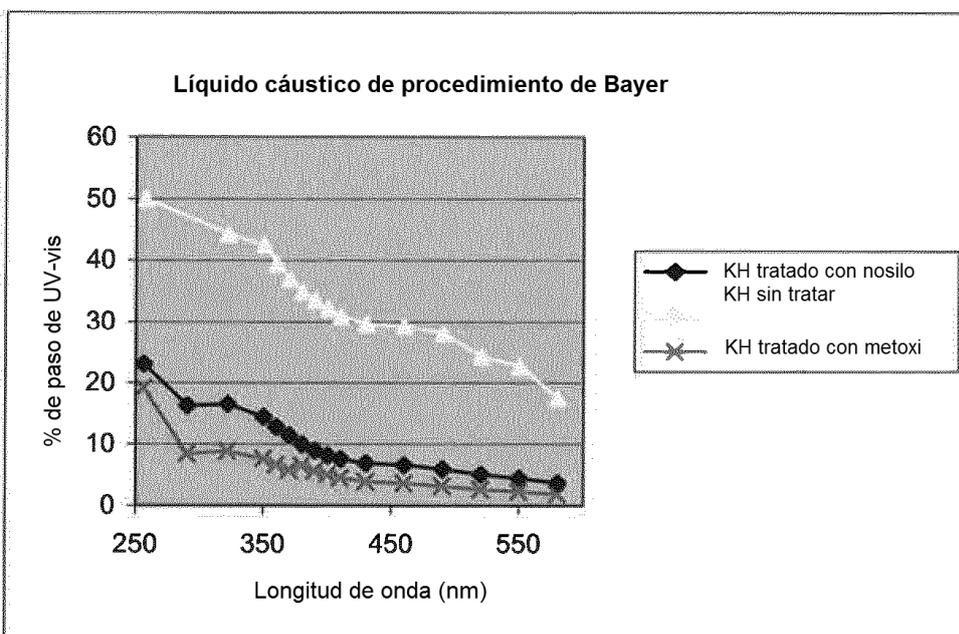
**Tabla 4**

	Mejor muestra	
	Valor A	% de paso
2.000 ppm de NaCl	5,4	0,85%
900 ppm de NaCl	6,0	0,62%
2.000 ppm de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,9	0,18%



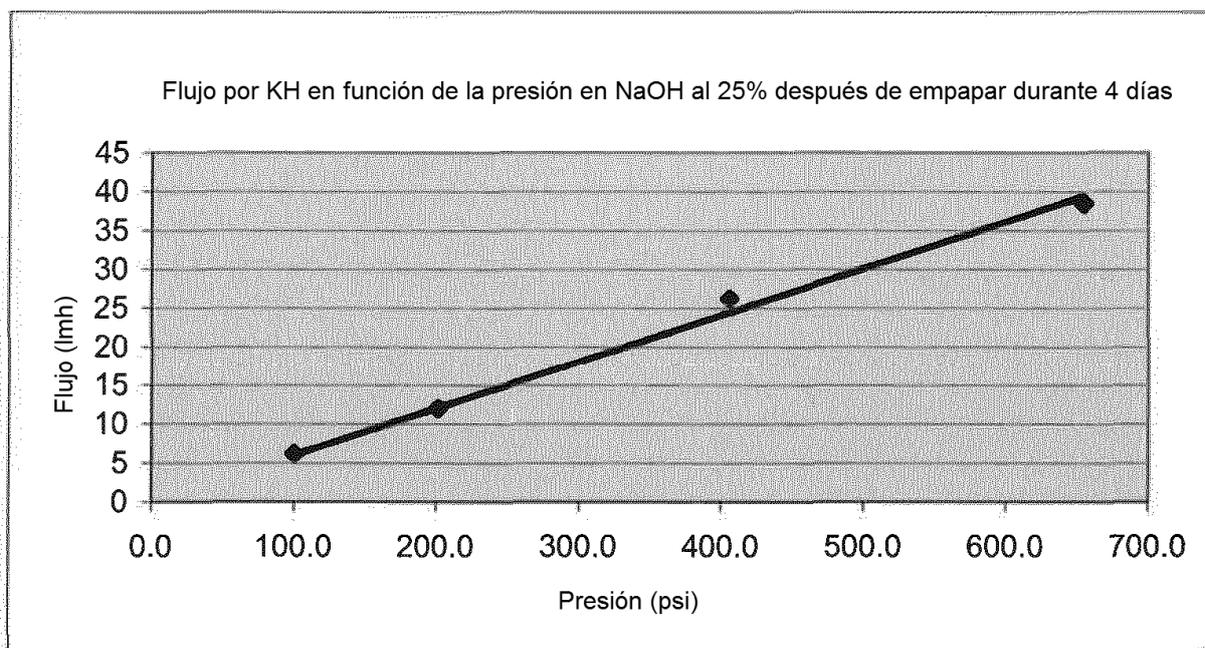
**Ejemplo 6**

Una membrana de polisulfonamida KH comercialmente disponible (procedente de GE Water & Process Technologies) se trató como la membrana secada en horno en el Ejemplo 2. Los cloruros de aril sulfonilo usados fueron cloruro de p-nitrobenzeno sulfonilo y cloruro de p-metoxibenzeno sulfonilo. La membrana se ensayó en un líquido de procedimiento Bayer altamente cáustico en celdas cerradas con una presión de aire de 4,14 MPa (600 psig) a la temperatura ambiente TA. El resultante material permeado se examinó con absorbencia de UV-vis y la disminución de la absorbencia ABS se interpretó como evidencia de la retirada de compuestos orgánicos de degradación húmica. La relación de la absorbencia de material permeado dividida por la alimentación representada gráficamente para diversas longitudes de onda se muestra seguidamente



**Ejemplo 7**

Una membrana de polisulfonamida KH comercialmente disponible (procedente de GE Water & Process Technologies) se empapó en hidróxido de sodio al 25% en peso en agua durante 4 días y luego se cortaron muestras y se colocaron en celdas de ensayo de extremo sin salida equipadas con agitación magnética. Las celdas se cargaron con hidróxido de sodio al 25 % en peso en agua a la temperatura ambiente. Las celdas se presurizaron con nitrógeno a diversas presiones desde 689 kPa (100 psig) hasta 4,48 MPa (650 psig). La capacidad de la membrana KH para rendir un flujo de material permeado en función de la presión se presenta en la siguiente representación gráfica. El valor de la ordenada Y en el origen de 0 kPa (0 psi) indica que no se rechaza nada de NaOH.



Lmh es una notación de flujo en unidades de litros/ ( $m^2 \cdot hr$ ).

10

**Ejemplo 8**

Una membrana de polisulfonamida KH comercialmente disponible (procedente de GE Water & Process Technologies) se colocó en unas celdas agitadas como en el Ejemplo 7. Las celdas se cargaron con una solución de NaOH en agua al 2 % en peso que también contenía 100 ppm de 1,3,6-naftaleno trisulfonato, sal de sodio ("NTSA", MW 434) las celdas se presurizaron durante 1 h a 1,38 MPa (200 psig) con nitrógeno y agitación. El rechazo del compuesto aromático se midió registrando la absorbencia de la alimentación y de las soluciones de material permeado a 287 nm. El % de rechazo de NTSA fue de 73 %. El flujo se midió a 1,38 MPa (200 psig) como que era de 57 LMH (LMH es una notación de flujo, en unidades de litros/( $m^2 \cdot h$ )).

15

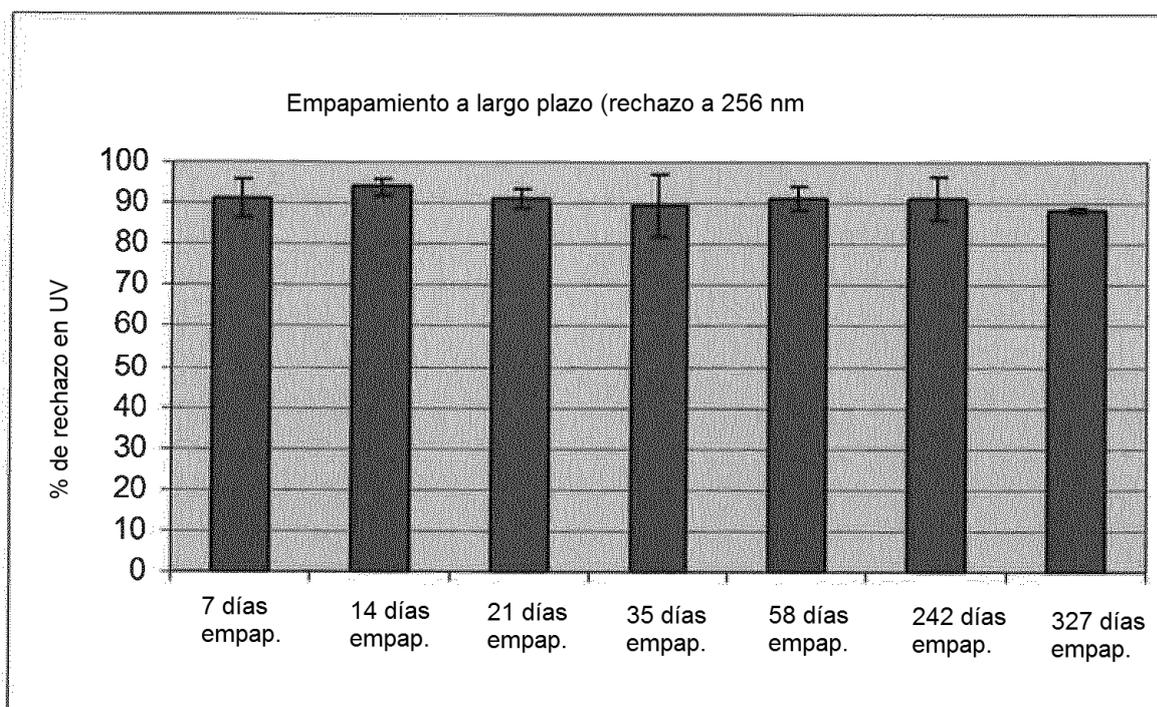
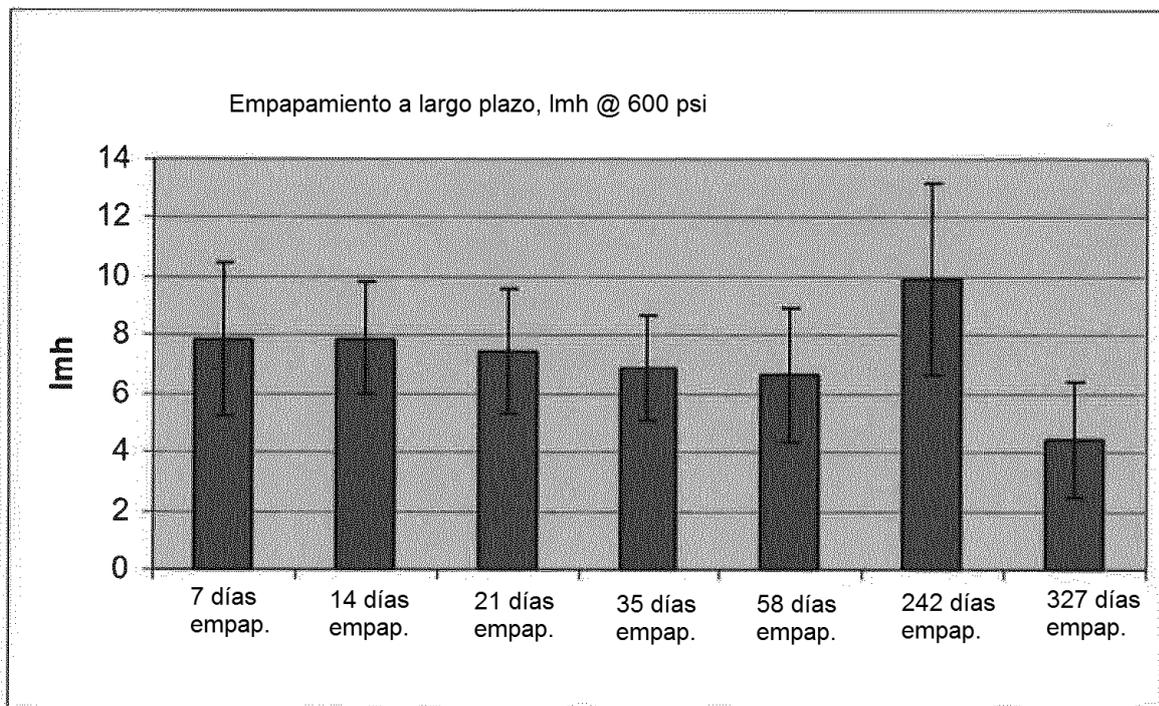
**Ejemplo 9**

Una membrana de sulfonamida se preparó de la siguiente manera. Una membrana de sulfonamida y material compuesto preparada interfacialmente se preparó usando una membrana de soporte que comprendía un material de respaldo de poli(sulfuro de fenileno) de 0,10 mm (4 mil) teniendo la membrana de soporte unas características de membrana de un valor A de 40-60, y un corte de peso molecular MWCO de aproximadamente 3.000 Daltons. Esta membrana de soporte fue luego revestida con una solución de trietilentetraamina y dimetilaminopridina y el exceso se retiró mediante una cuchilla de aire. Se aplicó una solución en isoparafina de cloruro de naftalenotrisulfonilo y se colocó en un horno. Las características de rechazo de esta membrana, cuando se ensayan con sulfato de magnesio en agua, son similares a las características de rechazo de una membrana comercial KH, que usa un material de respaldo de poliéster. Esta membrana se cortó luego en 28 muestras y se empapó en una solución de NaOH al 25% en peso en agua a 65 °C. Un conjunto de cuatro muestras se retiró después de 7 días, 14 días, 21 días, 35 días, 58 días, 242 días y 327 días respectivamente. Después de cada período de empapamiento, las cuatro muestras se colocaron en las celdas a presión agitadas que se describen en el ejemplo 7 y las celdas se cargaron con soluciones preparadas recientemente de 1.000 ppm de humato de sodio (procedentes de Aldrich Chemical Co) en una solución de NaOH en agua al 25 % en peso. Las celdas se presurizaron a 4,14 MPa (600 psig) a la temperatura ambiente

25

30

(20-25 °C) y se dejaron permear durante 1 h antes de ensayar con agitación. Los valores del flujo y del rechazo se dan seguidamente. El rechazo porcentual se midió con un espectrómetro de UV como describe en el ejemplo 8 con la excepción de que la longitud de onda de UV era de 256 nm. Como lo demuestran las representaciones gráficas, los valores de empapamiento durante 7 días produjeron unos muestras que tenían un flujo promedio de 7,9 (+/- 2,6) LMH a 4,14 MPa (600 psig) y un valor del % de rechazo de 91 % (+/- 4%). El empapamiento durante 327 días y ls muestras producidas en el material cáustico en caliente que tenían un flujo promedio de 4,4 (+/- 2,0) LMH a 4,14 MPa (600 psig) y un valor del % de rechazo de 88% (+/- 1%).



10 Lmh es una notación de flujo, en unidades de litros litros/(m<sup>2</sup>\*h.)

**Ejemplo 10**

Una membrana preparada como en el Ejemplo 9 se ensayó en celdas a presión agitadas (como las usadas en el Ejemplo 7). La muestra se colocó en seco dentro de la celda, y la celda se cargó con 300 ml de una solución de proceso obtenida a partir de una refinería de aluminio de Bayer. La solución era una muestra de líquido de Bayer agotado procedente del circuito principal de Bayer y se filtró para retirar materiales sólidos suspendidos antes de añadirla a la celda de ensayo de membranas. La celda se presurizó a 4,83 MPa (700 psig) con nitrógeno a 25°C y se dejó permear durante 1 h antes de que se recogiesen los datos. Se midió el flujo como que era de 2,0 LMH a 4,83 MPa (700 psig). El material permeado y el de alimentación se examinaron con un espectrómetro de UV-vis a 400 nm después de haber diluido con cantidades conocidas de agua, de modo que la absorbencia estuviera dentro del intervalo del detector. Se determinó que el % de rechazo a 400 nm era de 80 %. Las muestras de material permeado y de alimentación se analizaron también con un analizador de TOC por combustión después de diluciones (similares a las usadas en las mediciones UV-vis. El % de rechazo por TOC se determinó que era de 55 %.

**Ejemplo 11**

Una membrana preparada como en el Ejemplo 9 se enrolló para dar un elemento de membrana de 5,08 cm (2 pulgadas) (de diámetro) usando procedimientos clásicos en la industria para producir elementos de membrana enrollados en espiral. Este elemento tenía unos espaciadores de alimentación de polipropileno y unos soportes de material permeado (materiales laminares) clásicos y los paquetes de envoltura de membrana se pegaron conjuntamente con un pegamento epoxídica. El elemento se encerró en fibra de vidrio y unos dispositivos anti-telescópicos de acero inoxidable se pegaron en cada cilindro con un material epoxídico. El elemento se colocó en un alojamiento de acero y se sometió a una solución de NaOH en agua al 1 % en peso que contenía 1.000 ppm de humato de sodio (Aldrich Chemical Co) a 1,03 MPa (150 psig) y un caudal cruzado de 3.000 ml/min. Después de un período de tiempo de funcionamiento continuo durante 7 días se midió que el flujo era 37 LMH at 1,03 MPa (150 psig) y 24 ° C. Las muestras de material permeado y de alimentación se examinaron mediante una espectroscopia UV-vis a 350 nm. Se determinó que el % de rechazo era de 96 %.

**Ejemplo 12**

Un elemento de membrana preparado de una manera similar a la del Ejemplo 11 usando una membrana preparada como el Ejemplo 9 se ensayó en el mismo aparato que en el Ejemplo 11. El elemento se sometió a un líquido de procedimiento de Bayer similar al usado en el Ejemplo 10. El ensayo se realizó durante 1 h a 3,45 MPa (500 psig) y 25 ° C. El flujo era de 4,6 LMH a 3,45 MPa (500 psig). El rechazo en UV-Vis se midió de una manera similar al método descrito en el Ejemplo 10 y se encontró que era de 79% a 400 nm. El rechazo en TOC se midió de manera similar al método descrito en el Ejemplo 10 y se encontró que era de 45 %.

## REIVINDICACIONES

1. Una matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificada insoluble modificada que comprende, 1) una matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificada insoluble que comprende residuos de reaccionantes que tienen funcionalidad de amina, y 2) una pluralidad de residuos de arilo de la fórmula  $Ar-SO_2-$ , en donde cada Ar es independientemente un grupo arilo o un grupo heteroarilo que difiere de dichos residuos de reaccionantes y que está enlazado terminalmente por enlaces covalentes a la matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificada insoluble a través de enlaces de sulfonamida,
- siendo el grupo arilo un sistema de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos con 6-20 carbonos, en donde por lo menos un anillo es aromático y el grupo heteroarilo es un sistema de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos de 1-20 carbonos en el que por lo menos un anillo que contiene por lo menos un átomo que no es de carbono es aromático.
2. La matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificada insoluble modificada de la reivindicación 1, en donde cada residuo de arilo es un grupo arilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, alquilo de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ -carbonilo, alcanóiloxi de  $(C_1-C_{20})$ , o  $-NR_aR_b$ , en donde  $R_a$  y  $R_b$  pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre hidrógeno alquilo de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ -carbonilo y alcanóiloxi de  $(C_1-C_{20})$ , o en donde  $R_a$  y  $R_b$  conjuntamente con el nitrógeno al que ellos están unidos forman un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina; en donde cada alquilo de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ -carbonilo y alcanóiloxi de  $(C_1-C_{20})$  está opcionalmente sustituido con uno o más ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, oxo (=O), tioxo (=S) o  $-NR_aR_b$  y en donde uno o más carbonos de cada alquilo de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ -carbonilo y alcanóiloxi de  $(C_1-C_{20})$  puede(n) ser reemplazado(s) opcionalmente por  $-O-$ ,  $-S-$ , o  $-NR_c-$ , en donde cada  $R_c$  es independientemente hidrógeno, alquilo de  $(C_1-C_6)$ , alcoxi de  $(C_1-C_6)$ , alcoxi de  $(C_1-C_6)$ -carbonilo y alcanóiloxi de  $(C_1-C_6)$ .
3. La matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificada insoluble modificada de la reivindicación 1, en donde cada residuo de arilo es un grupo heteroarilo que está opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, alquilo de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ -carbonilo, alcanóiloxi de  $(C_1-C_{20})$ , o  $-NR_aR_b$ , en donde  $R_a$  y  $R_b$  pueden ser iguales o diferentes y se escogen entre hidrógeno alquilo de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ -carbonilo y alcanóiloxi de  $(C_1-C_{20})$ , o en donde  $R_a$  y  $R_b$  conjuntamente con el nitrógeno al que ellos están unidos forman un anillo de pirrolidina, piperidina, morfolina o tiomorfolina; en donde cada alquilo de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ -carbonilo y alcanóiloxi de  $(C_1-C_{20})$  está opcionalmente sustituido con uno o más ciano, halo, hidroxilo, mercapto, nitro, carboxi, sulfo, oxo (=O), tioxo (=S) o  $-NR_aR_b$  y en donde uno o más carbonos de cada alquilo de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ , alcoxi de  $(C_1-C_{20})$ -carbonilo y alcanóiloxi de  $(C_1-C_{20})$  puede(n) ser reemplazado(s) opcionalmente por  $-O-$ ,  $-S-$ , o  $-NR_c-$ , en donde cada  $R_c$  es independientemente hidrógeno, alquilo de  $(C_1-C_6)$ , alcoxi de  $(C_1-C_6)$ , alcoxi de  $(C_1-C_6)$ -carbonilo y alcanóiloxi de  $(C_1-C_6)$ .
4. Un método que comprende poner en contacto una membrana que comprende una matriz de polímero de condensación de polisulfonamida ramificada insoluble modificada de la reivindicación 1 con una solución de alimentación que tiene un pH de por lo menos 11, de modo tal que la solución de alimentación es fraccionada para dar un material permeado y un material retenido.
5. El método de la reivindicación 4, en donde la membrana comprende un polímero de polisulfonamida primaria.
6. El método de la reivindicación 4, en donde la solución de alimentación comprende por lo menos 5,0 moles de álcali valorable por litro.
7. El método de la reivindicación 4, en donde la solución de alimentación comprende por lo menos una impureza que es concentrada en el material retenido.
8. El método de la reivindicación 7, en que la membrana rechaza por lo menos un 50 % de la impureza a continuación de por lo menos 48 horas de contacto con la solución de alimentación.
9. El método de la reivindicación 7, en que la membrana rechaza por lo menos un 50 % de la impureza a continuación de por lo menos 5 días de contacto con la solución de alimentación.
10. El método de la reivindicación 4, en que la membrana después de empaparse en una solución que comprende un álcali valorable 6,25 molar a 65 °C durante 7 días, posee un flujo de por lo menos 3 LMH litros/(m<sup>2</sup>\*h) a 2,758 MPa (400 psi) y demuestra un rechazo de por lo menos 80 % de humato de sodio tal como se mide por espectrometría de UV-Vis a 400 nm y en donde la solución de alimentación comprende a) un álcali valorable 6,25 molar y b) por lo menos 1 gramo/litro de humato de sodio disuelto.

Figura 1

Tabla 1

	Ejemplo 1 (poliamida)		Ejemplo 2 (polisulfonamida)		Ejemplo 1 (poliamida)		Ejemplo 2 (polisulfonamida)					
	Valor A	% paso	Valor A	% paso	Valor A	% paso	Valor A	% paso				
	6.3 8.1	0.16 0.47	294-69 control 294-69a control	3.0 9.7 3.4 14.3	1.2 40.5 4.2 46.7		294-69b control 294-69b control	6.9 9.7	0.37 0.92	294-64b control (64c)	9.4 15	7.4 43.2
	6.4 6.1	0.19 0.47					294-92b control	9.3 9.9	0.6 1.2			
	6.9 9.7	0.55 0.62	294-64a control (64c)	5.9 15	6.9 43.2		294-65c control	7.9 6.4	0.36 0.69	294-67a control	4.7 14.6	2.2 53.7
	6.1 6.5	0.78 0.68	294-65c control 294-66a control (66a)	5.1 14.8 3.2 11.1	6.8 53.7 1.7 54.6		294-66d control	7.7 8.4	0.34 0.69			
	6.6 6.0	0.48 0.71	294-70a control	2.2 11.1	1.9 64.6		294-65e control	9.2 8.4	0.59 0.69			
	6.6 8.5	0.41 0.68	294-72d control	4.2 14.3	2.6 46.7		294-68a	11.6	1.02			
	5.6 8.2	0.33 0.72	294-74g control	6.3 14.3	3.6 46.7		294-68b control	11.4 9.4	0.06 0.80			
	7.3 8.2	0.26 0.72	294-74d control	10.1 14.3	4.6 46.7							
	7.3 8.5	0.37 0.68	294-72a control	7.3 14.3	2.9 46.7							
	6.2 8.5	0.26 0.68										
	6.9 9.9	0.74 1.2	294-94b control	7.3 17	7.3 40							
	8.6 9.8	0.62 1.08										
	7.6 8.0	0.66 0.71	294-70b control	10.1 11.1	41.4 64.6							