

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 569**

51 Int. Cl.:

**B01D 67/00** (2006.01)

**B01D 69/12** (2006.01)

**B01D 71/56** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2014 PCT/US2014/062830**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15084511**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2014 E 14799275 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 3077088**

54 Título: **Método para formar una membrana de poliamida compuesta con tratamiento posterior de ácido nítrico**

30 Prioridad:

**02.12.2013 US 201361910559 P**

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

**16.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAUL, MOU;  
ROY, ABHISHEK y  
TOMLINSON, IAN A.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 659 569 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 formar una membrana de poliamida compuesta con tratamiento posterior de ácido nitroso

## Campo

La presente invención se refiere de forma general a métodos para elaborar membranas de poliamida compuestas.

## 5 Introducción

Las membranas de poliamida compuestas se usan en varias separaciones de fluidos. Un tipo de membranas común incluye un soporte poroso revestido con una capa de poliamida en "película fina". La capa de película fina puede estar formada mediante una reacción de policondensación interfacial entre monómeros de una amina polifuncional (p. ej., m-fenilendiamina) y de halogenuro de acilo polifuncional (p. ej., cloruro de trimesoilo) que se revisten secuencialmente sobre el soporte a partir de disoluciones inmiscibles, véase por ejemplo el documento US 4277344 de Cadotte. Se pueden añadir varios constituyentes a una o a ambas disoluciones de revestimiento para mejorar el rendimiento de la membrana. Por ejemplo, el documento US 4259183 de Cadotte describe el uso de combinaciones de monómeros de halogenuro de acilo bi- y tri-funcionales, p. ej. cloruro de isoftaloilo o cloruro de tereftaloilo con cloruro de trimesoilo. Los documentos WO2012/102942, WO2012/102943, WO2012/102944, WO2013/048765 y WO2013/103666 describen la adición de varios monómeros, incluyendo ácidos carboxílicos y grupos funcionales reactivos con amina, en combinación con un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo como se describe en el documento US 6878278 de Mickols. El documento US 2011/0049055 describe la adición de restos derivados de halogenuros de sulfonilo, sulfinilo, sulfenilo, sulfurilo, fosforilo, fosfonilo, fosfinilo, tiofosforilo, tiofosfonilo y carbonilo. Los documentos US 2009/0272692, US 2012/0261344 y US 8177978 describen el uso de varios halogenuros de acilo polifuncionales y sus correspondientes contrapartes parcialmente hidrolizadas. Los documentos US 4812270 y US 4888116 de Cadotte (véanse también los documentos WO 2013/047398, US 2013/0256215, US 2013/0126419, US 2012/0305473, US 2012/0261332 y US 2012/0248027) describen el tratamiento posterior de la membrana con ácido fosfórico o nitroso. La búsqueda continúa para encontrar nuevas combinaciones de monómeros, aditivos y tratamientos posteriores que mejoren el rendimiento de la membrana.

## 25 Sumario

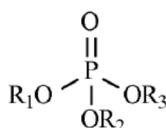
La invención incluye un método para elaborar una membrana de poliamida compuesta que incluye un soporte poroso y una capa de poliamida en película fina. El método incluye las etapas de:

- i) aplicar una disolución polar que comprende un monómero de amina polifuncional y una disolución no polar que comprende un monómero de halogenuro de acilo polifuncional a una superficie de un soporte poroso y polimerizar interfacialmente los monómeros para formar una capa de poliamida en película fina;
- ii) tratar la capa de poliamida en película fina con un compuesto de areno polifuncional que comprende 1 ó 2 anillos bencénicos colectivamente sustituidos con los cuatro grupos funcionales siguientes:
  - a) un primer grupo funcional (w) elegido entre:  $-NR_4R_5$  y  $-OH$ ,
  - b) un segundo grupo funcional (x) elegido entre:  $-NR_4R_5$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ ,
  - c) un tercer grupo funcional (y) elegido entre:  $-H$ ,  $-NR_4R_5$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ ,
  - d) un cuarto grupo funcional (z) elegido entre:  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-NR_4R_5$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ ,

donde ( $R_4$ ) y ( $R_5$ ) se eligen independientemente entre:  $-H$  y los grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono; y
- iii) exponer la capa de poliamida en película fina a ácido nitroso;

40 donde:

- (A) al menos una de las disoluciones polar y no polar comprende además un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo representado por la fórmula I:



45 donde  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  se eligen independientemente entre el hidrógeno y los grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno entre  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  sean hidrógeno; y

(B) la disolución no polar comprende además un monómero que contiene ácido que comprende un resto hidrocarbonado de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con al menos un grupo funcional ácido carboxílico o una de sus sales y al menos un grupo funcional reactivo con amina elegido entre: halogenuro de acilo, halogenuro de sulfonilo y anhídrido, donde el monómero que contiene ácido es distinto del monómero de halogenuro de acilo polifuncional.

5

Se describen muchos modos de realización que incluyen aplicaciones de dichas membranas.

### Descripción detallada

La invención no está limitada particularmente a un tipo, construcción o forma específicos de membrana compuesta o aplicación. Por ejemplo, la presente invención es aplicable a membranas de poliamida de fibra tubular hueca en lámina plana útiles en varias aplicaciones incluyendo separaciones de fluidos por ósmosis directa (OD), ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF), microfiltración (MF) y por presión retardada. Sin embargo, la invención es particularmente útil para membranas diseñadas para separaciones por OI y NF. Las membranas compuestas para OI son relativamente impermeables para virtualmente todas las sales disueltas y típicamente rechazan más de aproximadamente 95% de las sales que tienen iones monovalentes, tales como el cloruro de sodio. Las membranas compuestas para OI también rechazan típicamente más de aproximadamente 95% de las moléculas inorgánicas así como las moléculas orgánicas con pesos moleculares mayores que aproximadamente 100 Dalton. Las membranas compuestas para NF son más permeables que las membranas compuestas para OI y típicamente rechazan menos de aproximadamente 95% de las sales que tienen iones monovalentes, mientras que rechazan más de aproximadamente 50% (y a menudo más de 90%) de las sales que tienen iones divalentes – dependiendo de la especie del ion divalente. Las membranas compuestas para NF también rechazan típicamente las partículas en el rango del nanómetro así como las moléculas orgánicas que tienen pesos moleculares mayores de aproximadamente 200 a 500 AMU (Dalton).

10

15

20

25

30

35

Los ejemplos de membranas de poliamida compuestas incluyen las membranas del tipo FilmTec Corporation FT-30<sup>TM</sup>, es decir membrana compuesta de lámina plana que comprende una capa inferior (lado posterior) de una red de refuerzo no tejida (p. ej., malla de PET), una capa intermedia de un soporte poroso que tiene un grosor típico de aproximadamente 25-125 μm y una capa superior (lado frontal) que comprende una capa de poliamida en película fina que tiene típicamente un grosor de menos de aproximadamente 1 micrón, p. ej. de 0,01 a 0,1 μm. El soporte poroso es típicamente un material polimérico que tiene tamaños de poro que son de tamaño suficiente para permitir el paso esencialmente no restringido de la fracción permeada pero no suficientemente grande como para interferir con la formación de puentes sobre una capa de poliamida en película fina formada sobre él. Por ejemplo, el tamaño de poro del soporte preferentemente varía de aproximadamente 0,001 a 0,5 μm. Los ejemplos no limitantes de soportes porosos incluyen los elaborados de: polisulfona, poliétersulfona, poliimida, poliamida, poliéterimida, poliacrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), polietileno, polipropileno y varios polímeros halogenados tales como poli(fluoruro de vinilideno). Para las aplicaciones por OI y NF, el soporte poroso proporciona resistencia pero ofrece escasa resistencia al flujo de fluido, debido a su porosidad relativamente elevada.

40

45

50

Debido a su relativa delgadez, la capa de poliamida se describe a menudo en términos de su cobertura del revestimiento o carga sobre el soporte poroso, p. ej. de aproximadamente 2 a 5.000 mg de poliamida por metro cuadrado de área superficial del soporte poroso y más preferiblemente de aproximadamente 50 a 500 mg/m<sup>2</sup>. La capa de poliamida se prepara preferiblemente por medio de una reacción de policondensación interfacial entre un monómero de amina polifuncional y un monómero de halogenuro de acilo polifuncional sobre la superficie del soporte poroso como se describe en los documentos US 4277344 y US 6878278. Más específicamente, la capa de membrana de poliamida se puede preparar por medio de polimerización interfacial de un monómero de amina polifuncional con un monómero de halogenuro de acilo polifuncional, (donde se pretende que cada término se refiera tanto al uso de una especie individual como a 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 se producen enlaces amida (-C(O)NH-) a lo largo de la cadena molecular. Los monómeros de amina polifuncional y halogenuro de acilo polifuncional se aplican lo más habitualmente al soporte poroso por medio de una etapa de revestimiento a partir de una disolución, en la que el monómero de amina polifuncional se reviste habitualmente a partir de una disolución de base acuosa o polar y el halogenuro de acilo polifuncional a partir de una disolución de base orgánica o no polar. Aunque no es necesario que las etapas de revestimiento sigan un orden específico, el monómero de amina polifuncional se reviste preferiblemente en primer lugar sobre el soporte poroso seguido por el halogenuro de acilo polifuncional. El revestimiento se puede realizar por pulverización, revestimiento de película, laminado o mediante el uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de revestimiento. La disolución en exceso puede ser eliminada del soporte por medio de cuchilla de aire, secadores, hornos y similares.

55

60

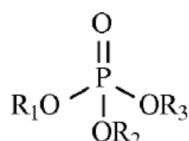
El monómero de amina polifuncional comprende al menos dos grupos amino primarios y pueden ser aromáticos (p. ej., m-fenilendiamina (mPD), p-fenilendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,3,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol y xililendiamina) o alifáticos (p. ej., etilendiamina, propilendiamina, ciclohexano-1,3-diamina y tris(2-diaminoetil)amina). Una amina polifuncional particularmente preferida es la m-fenilendiamina (mPD). El monómero de amina polifuncional se puede aplicar al soporte poroso en forma de una disolución polar. La disolución polar puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 6% en peso de monómero de

amina polifuncional. En una serie de modos de realización, las disoluciones polares incluyen al menos 2,5% en peso (p. ej. 2,5 a 6% en peso) del monómero de amina polifuncional. Una vez que se ha revestido sobre el soporte poroso se puede eliminar opcionalmente el exceso de disolución.

5 El monómero de halogenuro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos halogenuro de acilo y preferiblemente no comprende grupos funcionales ácido carboxílico, y puede ser revestido a partir de un disolvente no polar, aunque el halogenuro de acilo polifuncional puede ser suministrado alternativamente a partir de una fase de vapor (p. ej., para halogenuros de acilo polifuncionales que tengan suficiente presión de vapor). El halogenuro de acilo polifuncional no está particularmente limitado y se pueden usar halogenuros de acilo polifuncionales aromáticos o alicíclicos junto con combinaciones de ellos. Los ejemplos no limitantes de halogenuros de acilo polifuncionales aromáticos incluyen: cloruro de ácido trimésico, cloruro de ácido tereftálico, cloruro de ácido isoftálico, cloruro de ácido bifenildicarboxílico y dicloruro de ácido naftalendicarboxílico. Los ejemplos no limitantes de halogenuros 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 tetrahidrofuranotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanodicarboxílico y cloruro de ácido tetrahidrofuranodicarboxílico. Un halogenuro de acilo polifuncional preferido es el cloruro de trimesoilo (TMC). El halogenuro de acilo polifuncional se puede disolver en un disolvente no polar en un intervalo de aproximadamente 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 3% en peso y se puede suministrar como parte de una operación de revestimiento continuo. En una serie de modos de realización en los que la concentración de monómero de amina polifuncional es menos de 3% en peso, el halogenuro de acilo polifuncional es menos de 0,3% en peso.

Los disolventes no polares adecuados son los que son capaces de disolver el halogenuro de acilo polifuncional y son inmiscibles con el agua, p. ej. parafinas (p. ej. hexano, ciclohexano, heptano, octano, dodecano), isoparafinas (p. ej., ISOPART™ L) compuestos aromáticos (p. ej., fluidos aromáticos Solvesso™, fluidos no desaromatizados Varsol™, benceno, benceno alquilado (p. ej., tolueno, xileno, isómeros del trimetilbenceno, dietilbenceno)) e hidrocarburos halogenados (p. ej., la serie FREON™, clorobenceno, di- y triclorobenceno) y mezclas de ellos. Los disolventes preferidos incluyen aquellos que son una amenaza pequeña para la capa de ozono y que son suficientemente seguros en términos de los puntos de ignición y la inflamabilidad para experimentar los procedimientos de rutina sin tomar precauciones especiales. Un disolvente preferido es ISOPAR™ disponible en Exxon Chemical Company. La disolución no polar puede incluir constituyentes adicionales incluyendo co-disolventes, agentes de transferencia de fase, agentes solubilizantes, agentes complejantes y eliminadores de ácidos, donde los aditivos individuales pueden tener múltiples funciones. Los co-disolventes representativos incluyen: benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno-dietilenglico dimetil éter, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butilcarbital™, laurato de metilo y acetona. Un eliminador de ácidos representativo incluye la N,N-diisopropiletilamina (DIEA). La disolución no polar puede incluir también pequeñas cantidades de agua o de otros aditivos polares, preferiblemente a una concentración por debajo de su límite de solubilidad en la disolución no polar.

Una o ambas de las disoluciones polares y no polares incluyen un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo como se representa en la fórmula I:

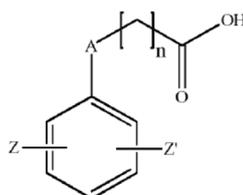


40 en la que "P" es fósforo, "O" es oxígeno y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se eligen independientemente entre hidrógeno y los grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> sea hidrógeno. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se eligen preferiblemente de forma independiente entre los grupos alifáticos y aromáticos. Los grupos alifáticos aplicables incluyen especies tanto ramificadas como no ramificadas, p. ej. metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, 2-pentilo y 3-pentilo. Los grupos cíclicos aplicables incluyen ciclopentilo y ciclohexilo. Los grupos aromáticos aplicables incluyen los grupos fenilo y naftilo. Los grupos cíclicos y aromáticos pueden estar unidos al átomo de fósforo por medio de un grupo enlazante alifático, p. ej. metilo, etilo, etc. Los grupos alifáticos y aromáticos mencionados anteriormente pueden estar sustituidos o no sustituidos (p. ej., sustituidos con metilo, etilo, propilo, hidroxilo, amida, éter, sulfona, carbonilo, éster, cianuro, nitrilo, isocianato, uretano, beta-hidroxi éster, etc.); sin embargo, se prefieren los grupos alquilo no sustituidos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos específicos de compuestos de fosfato de trihidrocarbilo incluyen: fosfato de trietilo, fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo, fosfato de tripentilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de bfenilo y propilo, fosfato de dibutilo y fenilo, fosfato de butilo y dietilo, hidrógenofosfato de dibutilo, hidrógenofosfato de butib y heptilo y fosfato de butilo, hexilo y heptilo. Los compuestos específicos elegidos deben ser al menos parcialmente solubles en la disolución a partir de la cual son aplicados. Ejemplos adicionales de dichos compuestos se describen en los documentos US 6878278, US 6723241, US 6562266 y US 6337018.

En un tipo preferido de modos de realización, la disolución no polar incluye preferiblemente de 0,001 a 10% en peso y más preferiblemente de 0,01 a 1% en peso del compuesto de fosfato de trihidrocarbilo. En otro modo de realización, la disolución no polar incluye el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo en una relación molar (estequiométrica) de 1:5 a 5:1 y más preferiblemente de 1:1 a 3:1 con el monómero de halogenuro de acilo polifuncional.

La disolución no polar incluye adicionalmente un monómero que contiene ácido que comprende un resto hidrocarbonado de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con al menos un grupo funcional ácido carboxílico o una de sus sales y al menos un grupo funcional reactivo con amina elegido entre: halogenuro de acilo, halogenuro de sulfonilo y anhídrido, donde el monómero que contiene ácido es distinto del monómero de halogenuro de acilo polifuncional. En una serie de modos de realización, el monómero que contiene ácido comprende un resto areno. Los ejemplos no limitantes incluyen contrapartes mono- y dihidrolizadas de los monómeros de halogenuro de acilo polifuncional mencionados anteriormente que incluyen de dos a tres grupos halogenuro de acilo y contrapartes mono-, di- y trihidrolizadas de los monómeros de halogenuro polifuncional que incluyen al menos cuatro grupos reactivos con amina. Una especie preferida incluye el ácido 3,5-bis(clorocarbonil)benzoico (es decir, cloruro de trimesoilo monohidrolizado o "mhTMC"). Ejemplos adicionales de monómeros se describen en los documentos WO 2012/102942 y WO 2012/102943 (véase la fórmula III en la que los grupos reactivos con amina ("Z") se eligen entre halogenuro de acilo, halogenuro de sulfonilo y anhídrido). Las especies específicas que incluyen un resto areno y un único grupo reactivo con amina incluyen: cloruro de 3-carboxilbenzoilo, cloruro de 4-carboxilbenzoilo, anhídrido 4-carboxi-ftálico, anhídrido 5-carboxi-ftálico, ácido 3,5-bis(clorocarbonil)-4-metilbenzoico, ácido 3,5-bis(clorocarbonil)-4-fluorobenzoico y ácido 3,5-bis(clorocarbonil)-4-hidroxibenzoico, y sus sales. Ejemplos adicionales se representan por la fórmula II.

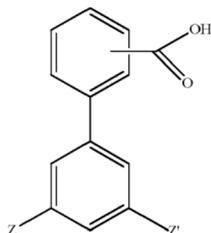
Fórmula (II):



en la que A se elige entre: oxígeno (p. ej., -O-); amino (-N(R)-) donde R se elige entre un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, p. ej. arilo, cicloalquilo, alquilo -sustituido o no sustituido pero preferiblemente un alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono con o sin sustituyentes tales como halógeno y grupos carboxilo); amida (-C(O)N(R)) -con bien el carbono o bien el nitrógeno unido al anillo aromático y donde R es como se ha definido anteriormente; carbonilo (-C(O)-); sulfonilo (-SO<sub>2</sub>-); o no está presente (p. ej., como se representa en la fórmula III); n es un número entero de 1 a 6, o del grupo completo es un grupo arilo; Z es un grupo funcional reactivo con amina elegido entre: halogenuro de acilo, halogenuro de sulfonilo y anhídrido (preferiblemente halogenuro de acilo); Z' se elige entre los grupos funcionales descritos en Z junto con hidrógeno y ácido carboxílico. Z y Z' pueden estar posicionados independientemente en meta- o en orto- respecto al sustituyente A en el anillo. En una serie de modos de realización, n es 1 ó 2. En todavía otra serie de modos de realización, tanto Z como Z' son ambos el mismo (p. ej., ambos grupos halogenuro de acilo). En otra serie de modos de realización, A se elige entre los grupos alquilo y alcoxi que tienen de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de las especies representativas incluyen:

Otro modo de realización está representado por la fórmula III.

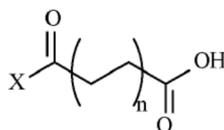
Fórmula (III):



en la que el grupo ácido carboxílico puede estar localizado en meta-, para- u orto- con respecto al anillo fenilo.

5 Los ejemplos representativos en los que el resto hidrocarbonado es un grupo alifático están representados por la fórmula IV.

Fórmula (IV):



10 en la que X es un halógeno (preferiblemente cloro) y n es un número entero de 1 a 20, preferiblemente 2 a 10. Las especies representativas incluyen: ácido 4-(clorocarbonil)butanoico, ácido 5-(clorocarbonil)pentanoico, ácido 6-(clorocarbonil)hexanoico, ácido 7-(clorocarbonil)heptanoico, ácido 8-(clorocarbonil)octanoico, ácido 9-(clorocarbonil)nonanoico, ácido 10-(clorocarbonil)decanoico, ácido 11-cloro-11-oxoundecanoico, ácido 12-cloro-12-oxododecanoico, ácido 3-(clorocarbonil)ciclobutanocarboxílico, ácido 3-(clorocarbonil)ciclopentanocarboxílico, ácido 2,4-bis(clorocarbonil)ciclopentanocarboxílico, ácido 3,5-bis(clorocarbonil)ciclohexanocarboxílico y ácido 4-(clorocarbonil)ciclohexanocarboxílico. Cuando los grupos halogenuro de acilo y ácido carboxílico se muestran en posiciones terminales, uno o ambos pueden estar localizados en posiciones alternadas a lo largo de la cadena alifática. Aunque no se muestra en la fórmula (IV), el monómero que contiene ácido puede incluir grupos ácido carboxílico y halogenuro de acilo adicionales.

15 Los ejemplos representativos de monómeros que contienen ácido incluyen al menos un grupo anhídrido y al menos un grupo ácido carboxílico incluye: ácido 3,5-bis(((butoxicarbonil)oxi)carbonil)benzoico, ácido 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-carboxílico, ácido 3-(((butoxicarbonil)oxi)carbonil)benzoico y ácido 4-(((butoxicarbonil)oxi)carbonil)benzoico.

20 El intervalo de concentración superior del monómero que contiene ácido puede estar limitado por su solubilidad en la disolución no polar y depende de la concentración del compuesto de fosfato de trihidrocarbilo, es decir se cree que el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo sirve como un agente de disolución para el monómero que contiene ácido en el disolvente no polar. En la mayoría de los modos de realización, el límite de concentración superior es menos de 1% en peso. En una serie de modos de realización, el monómero que contiene ácido se proporciona en la disolución no polar a una concentración de al menos 0,01% en peso, 0,02% en peso, 0,03% en peso, 0,04% en peso, 0,05% en peso, 0,06% en peso, 0,07% en peso, 0,08% en peso, 0,1% en peso o incluso 0,13% en peso, mientras permanece soluble en la disolución. En otra serie de modos de realización, la disolución no polar comprende de 0,01 a 1% en peso, 0,02 a 1% en peso, 0,04 a 1% en peso o 0,05 a 1% en peso del monómero que contiene ácido. La inclusión del monómero que contiene ácido durante la polimerización interfacial entre la amina polifuncional y los monómeros de halogenuro de acilo produce una membrana que tiene rendimiento mejorado. Y, a diferencia de las reacciones post-hidrólisis que pueden ocurrir sobre la superficie de la capa de poliamida en película fina, se cree que la inclusión del monómero que contiene ácido durante la polimerización interfacial produce una estructura polimérica que está modificada de forma beneficiosa a lo largo de la capa de película fina.

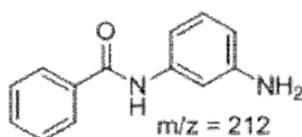
35 En un modo de realización preferido, la capa de poliamida en película fina se caracteriza por que tiene un contenido de carboxilato disociado de al menos 0,18, 0,20, 0,22, 0,3, 0,4 y en algunos modos de realización al menos 0,45 moles/kg de poliamida a pH 9,5, medido por la técnica de medida de espectrometría de retrodifusión de Rutherford (ERR). Más específicamente, se hierven membranas de muestra (1 pulgada x 6 pulgadas, 2,54 cm x 15,24 cm) durante 30 minutos en agua desionizada (800 mL), a continuación se colocan en una disolución 50/50 peso/peso de metanol y agua (800 mL) para ponerlas en remojo durante la noche. A continuación, muestras de estas membranas de tamaño de 1 pulgada x 1 pulgada (2,54 cm x 2,54 cm) se sumergen en 20 mL de una disolución  $1 \times 10^{-4} \text{M}$  de  $\text{AgNO}_3$  con el pH ajustado a 9,5 durante 30 minutos. Los recipientes que contienen iones de plata se envuelven con cinta para limitar la exposición a la luz. Después de ponerlas en remojo con la disolución de iones de plata, la plata no enlazada se elimina empapando las membranas en 2 alícuotas limpias de 20 mL de metanol seco durante 5 minutos cada una. Finalmente, se deja que las membranas se sequen en atmósfera de nitrógeno durante un mínimo

de 30 minutos. Las muestras de membrana se montan en una cinta de doble cara térmica y eléctricamente conductora, que a su vez se monta en una plaqueta de silicio que actúa como disipador de calor. La cinta es preferiblemente una cinta Chromerics Thermattach T410 o una cinta de cobre de 3M. Las medidas de ERR se obtienen con un acelerador de Van de Graff (High Voltage Engineering Corp., Burlington, MA); un haz de 2 MeV de  $\text{He}^+$  a temperatura ambiente con un diámetro de 3 mm con un ángulo de incidencia de  $22,5^\circ\text{C}$ , ángulo de salida de  $52,5^\circ$ , ángulo de dispersión de  $150^\circ$  y corriente de haz de 40 nanoamperios (nAmp). Las muestras de membrana se montan en un soporte de muestras móvil que se mueve continuamente durante las medidas. Este movimiento permite que el flujo iónico permanezca por debajo de  $3 \times 10^{14} \text{ He}^+/\text{cm}^2$ . Al análisis de los espectros obtenidos por ERR se realiza usando SIMNRA®, un programa de simulación disponible comercialmente. Una descripción de su uso para obtener la composición elemental a partir del análisis por ERR de membranas de OI/NF se describe en: Coronell *et al.*, *J. of Membrane Sci.* 2006, 282, 71-81 y *Environmental Science & Technology* 2008, 42 (14), 5.260-5.266. Los datos se pueden obtener usando el programa de simulación SIMNRA® para ajustar a un sistema de dos capas, una capa gruesa de polisulfona por debajo de una capa fina de poliamida, y se puede usar el mismo enfoque para ajustar a un sistema de tres capas (polisulfona, poliamida y revestimiento de superficie). La composición de la fracción atómica de las dos capas (polisulfona antes de añadir la capa de poliamida y la superficie de la capa de poliamida TFC final) se mide primero por XPS para proporcionar enlaces que se ciñan a los valores ajustados. Como el análisis por XPS no puede medir el hidrógeno, se usó una relación H/C a partir de las fórmulas moleculares propuestas, 0,667 para la polisulfona y se usó un intervalo de 0,60-0,67 para la poliamida. Aunque las poliamidas tituladas con nitrato de plata solo introducen una pequeña cantidad de plata, la sección eficaz de dispersión de la plata es esencialmente mayor que los otros elementos de bajo número atómico (C, H, N, O, S) y el tamaño del pico es desproporcionadamente mayor que los otros a pesar de estar presente a una concentración mucho menor, proporcionando por lo tanto buena sensibilidad. La concentración de plata se determina usando el enfoque de modelización de dos capas en el SIMNRA® fijando la composición de la polisulfona y ajustando el pico de la plata manteniendo a la vez una estrecha ventana de composición para la capa de poliamida (capa 2, intervalos predeterminados usando XPS). A partir de la simulación se determina una concentración molar para los elementos en la capa de poliamida (carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y plata). La concentración de plata es un reflejo directo de la concentración molar de carboxilato disponible para enlazarse con la plata al pH de las condiciones de ensayo. El número de moles de los grupos ácido carboxílico por unidad de área de la membrana es indicativo del número de interacciones observadas por una especie que pasa a través de la membrana, y un número grande impactará por lo tanto favorablemente en el paso de la sal. Este valor se puede calcular multiplicando el contenido de carboxilato medido por un grosor medido y por la densidad de la poliamida.

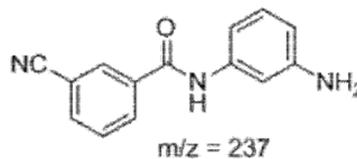
Un método preferido para determinar el número de carboxilato disociado a pH 9,5 por unidad de área de la membrana para una membrana de poliamida en capa fina es el siguiente. Se hierve una muestra de membrana durante 30 minutos en agua desionizada, a continuación se coloca en una disolución al 50% en peso de metanol en agua para ponerlas en remojo durante la noche. A continuación, la muestra de membrana se sumerge en una disolución  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  de  $\text{AgNO}_3$  con el pH ajustado a 9,5 con NaOH durante 30 minutos. Después de ponerlas en remojo en la disolución de iones de plata, la plata no enlazada se elimina empapando las membranas dos veces en metanol seco durante 30 minutos. La cantidad de plata por unidad de área se determina preferiblemente por calcinación, como describe Wei, y redisolviendo para análisis por ICP. Preferiblemente, el número de carboxilato disociado a pH 9,5 por metro cuadrado de membrana es mayor que  $6 \times 10^{-5}$ ,  $8 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1,2 \times 10^{-4}$ ,  $1,5 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$  o incluso  $3 \times 10^{-4}$  moles/ $\text{m}^2$ .

En otro modo de realización preferido, la pirolisis de la capa de poliamida en capa fina a  $650^\circ\text{C}$  produce una relación de respuestas de un detector por ionización de llama para los fragmentos producidos a 212 m/z y 237 m/z de menos de 2,8 y más preferiblemente de menos de 2,6. Los fragmentos producidos a 212 y 237 m/z se representan por la fórmula V y VI, respectivamente.

Fórmula (V):



Fórmula (VI):



Se cree que esta relación de fragmentos es indicativa de estructuras poliméricas que proporcionan un flujo, paso de sal o integridad mejorados (particularmente para membranas que tienen un contenido de ácido carboxílico relativamente elevado, p. ej. contenido de carboxilato disociado de al menos 0,18, 0,20, 0,22, 0,3 y en algunos modos de realización al menos 0,4 moles/kg de poliamida a pH 9,5). La investigación ha demostrado que el fragmento dímero de 212 m/z se forma predominantemente a temperaturas de pirolisis por debajo de  $500^\circ\text{C}$ , mientras que el fragmento dímero de 237 m/z se forma predominantemente a temperaturas de pirolisis por encima de  $500^\circ\text{C}$ . Esto indica que el fragmento dímero de 212 m/z se origina a partir de grupos terminales en los que prevalece la escisión de un enlace sencillo y el fragmento dímero de 237 se origina esencialmente a partir del interior en el que se produce escisiones de enlaces múltiples y reducción. Por lo tanto, la relación entre el fragmento dímero de 212 y el de 237 se puede utilizar como media de la conversión relativa.

Una metodología de pirolisis preferida se realiza utilizando cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas con detección espectral de masas, p. ej. un pirolizador Frontier Lab 2020iD montado sobre un cromatógrafo Agilent 7890 GC con detección usando un espectrómetro de masas por tiempo de vuelo (TruTOF) LECO. La detección del área de pico se realiza usando un detector por ionización de llama (FID). La pirolisis se realiza introduciendo la copa de muestra de poliamida en el horno de pirolisis ajustado a 650°C durante 6 segundos en modo monodisparo. La separación se realiza usando una columna 30M x 0,25 mm id de Varian (FactorFour VF-5MS CP8946) con una fase interna de metil fenil silicona al 5% 1 µm. La identificación de los componentes se realiza comparando los tiempos de retención relativos de los picos de los fragmentos con los del mismo análisis realizado con un espectrómetro de masa por tiempo de vuelo LECO (u opcionalmente comparando los espectros de masas con una base de datos del NIST o referencias de la bibliografía). Las muestras de membrana se pesan en copas de acero inoxidable revestidas con sílice Frontier Labs usando una microbalanza Mettler E20 capaz de medir hasta 0,001 mg. Los objetivos de peso de las muestras eran 200 µg ± 50 µg. Las condiciones de la cromatografía de gases fueron las siguientes: Agilent 6890 GC (SN: CN10605069) con una columna 30M x 0,25 mm, 1 µm, fase de dimetilpolisiloxano al 5% (Varian FactorFour VF-5MS CP8946); puerto de inyección a 320°C, puerto del detector: 320°C, relación de flujo del inyector con fraccionamiento de 50:1, condiciones del horno GC: 40°C a 100°C a 6°C por minuto, 100°C a 320°C a 30°C por minuto, 320°C durante 8 minutos; gas portador helio con un flujo constante de 0,6 mL/min proporcionando una contrapresión de 5,0 psi (34,47 kPa). Los parámetros del espectrómetro de masas TruTOF LECO son los siguientes: fuente de electroionización (modo EI positiva), velocidad de barrido de 20 barridos por segundo, intervalo de barrido: 14-400 m/z; voltaje del detector = 3.200 (400 V por encima del voltaje sintonizado); retraso de adquisición del espectro MS = 1 min; voltaje de emisión -70 V. Las áreas de pico del fragmento de 212 m/z y del fragmento de 237 m/z se normalizan con respecto al peso de la muestra. Las áreas de pico normalizadas se usan para determinar la relación entre los fragmentos de 212 m/z y 237 m/z. Además el área de pico normalizada del fragmento de 212 m/z se divide por la suma de las áreas de pico normalizadas para todos los otros fragmentos proporcionando una fracción del fragmento de 212 m/z con respecto a la poliamida y dado generalmente como composición en tanto por ciento multiplicando por 100. Preferiblemente este valor es menor que 12%.

En todavía otro modo de realización preferido, la capa en película fina tiene un punto isoeléctrico (IEP) menor o igual a 4,3, 4,2, 4,1, 4, 3,8, 3,6 o en algunos modos de realización 3,5. El punto isoeléctrico puede determinarse usando una técnica de potencial zeta convencional con una célula de cuarzo por dispersión de luz electroforética (ELS) usando un instrumento Desal Nano HS. Por ejemplo, se hierven en primer lugar muestras de membrana (2 pulgadas x 1 pulgada, 5,08 cm x 2,54 cm) durante 20 minutos en agua DI, a continuación se lavan bien con agua DI a temperatura ambiente y se almacenan a temperatura ambiente durante la noche en una disolución DI recientemente preparada. Las muestras se cargan a continuación como se indica en la referencia: 2008, "User's Manual for the Delsa™ Nano Submicron Particle Size and Zeta Potential", y el "Pre-Course Reading" para el mismo instrumento presentado por Beckmann Coulter. La valoración del pH se completa en un intervalo de pH 10 a pH 2 y el punto isoeléctrico se determina al pH en el que el potencial zeta se hace cero.

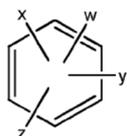
Una vez puestas en contacto entre ellos, los monómeros de halogenuro de acilo polifuncional y de amina polifuncional reaccionan en su interfaz superficial para formar una capa o película de poliamida. Esta capa, a menudo denominada "capa discriminante" o "capa en película fina" de poliamida, proporciona a la membrana compuesta su principal medio de separar soluto (p. ej., sales) del disolvente (p. ej., alimentación acuosa). El tiempo de reacción del halogenuro de acilo polifuncional y el monómero de amina polifuncional puede ser de menos de un segundo, pero los tiempos de contacto habitualmente varían de aproximadamente 1 a 60 segundos. La eliminación del exceso de disolvente se puede obtener aclarando la membrana con agua y a continuación secándola a temperaturas elevadas, p. ej. de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C, aunque se puede utilizar secado al aire a temperatura ambiente. Sin embargo, para los objetivos de la presente invención, preferiblemente no se deja que la membrana se seque y simplemente se aclara (p. ej. por inmersión) con agua y se almacena opcionalmente en estado húmedo.

La capa de poliamida se trata subsiguientemente con un compuesto de areno polifuncional que incluye 1 ó 2 (preferiblemente 1) anillos bencénicos (que pueden estar fusionados, o enlazados (L) mediante un enlace directo entre los anillos, un grupo alquileo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y un grupo oxialquileo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono) que están colectivamente sustituidos con:

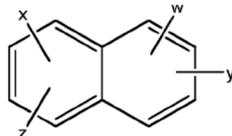
- a) un primer grupo funcional (w) elegido entre: -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> (amina) y -OH (hidroxilo),
- b) un segundo grupo funcional (x) elegido entre: -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> (amina), -OH (hidroxilo), -COOH (ácido carboxílico) y -SO<sub>3</sub>H (ácido sulfónico),
- c) un tercer grupo funcional (y) elegido entre: -H, -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> (amina), -OH (hidroxilo), -COOH (ácido carboxílico) y -SO<sub>3</sub>H (ácido sulfónico), y
- d) un cuarto grupo funcional (z) elegido entre: -H, -CH<sub>3</sub> (metil), -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> (amina), -OH (hidroxilo), -COOH (ácido carboxílico) y -SO<sub>3</sub>H (ácido sulfónico),

5 donde ( $R_4$ ) y ( $R_5$ ) se eligen independientemente entre: -H y los grupos hidrocarbilo (preferiblemente grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono) que incluyen de 1 a 10 átomos de carbono. El(los) anillo(s) bencénico(s) puede(n) estar sustituidos además con grupos funcionales adicionales incluyendo los indicados anteriormente con respecto a (w), (x), (y) y (z) o con otros grupos tales como los grupos metilo, grupos etilo y halógenos. Los grupos sustituyentes (w), (x), (y) y (z) pueden estar localizados en meta-, orto- o para- entre ellos. Los compuestos de areno polifuncional aplicables se representan por las fórmulas VII-IX.

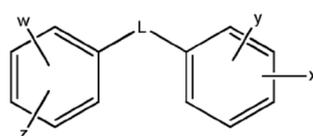
Fórmula VII:



Fórmula (VIII):



Fórmula (IX):



10 en las que (L) se elige entre: un enlace directo entre los anillos, un grupo alquileo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y un grupo oxialquileo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

En otra serie de modos de realización preferidos y con referencia continuada las fórmulas VII-IX:

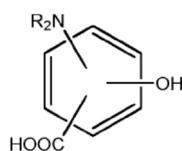
- a) (w) se elige entre:  $-NR_4R_5$  y  $-OH$ ,
- b) (x) se elige entre:  $-COOH$  y  $-SO_3H$ ,
- c) (y) se elige entre:  $-H$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ , y
- 15 d) (z) se elige entre:  $-H$ ,  $-CH$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ .

En otra serie de modos de realización preferidos, el compuesto de areno polifuncional es un reticulante en el que:

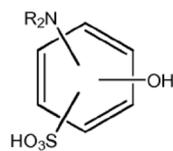
- a) (w) se elige entre:  $-NR_4R_5$ ,
- b) (x) se elige entre:  $-OH$ ,
- c) (y) se elige entre:  $-H$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ , y
- 20 d) (z) se elige entre:  $-H$ ,  $-CH$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ .

En otra subserie preferida de modos de realización (y) se elige entre  $-COOH$  y  $-SO_3H$  (es decir, un reticulante con un grupo funcional ácido) y (z) es  $-H$ , como se representa en las fórmulas X y XI.

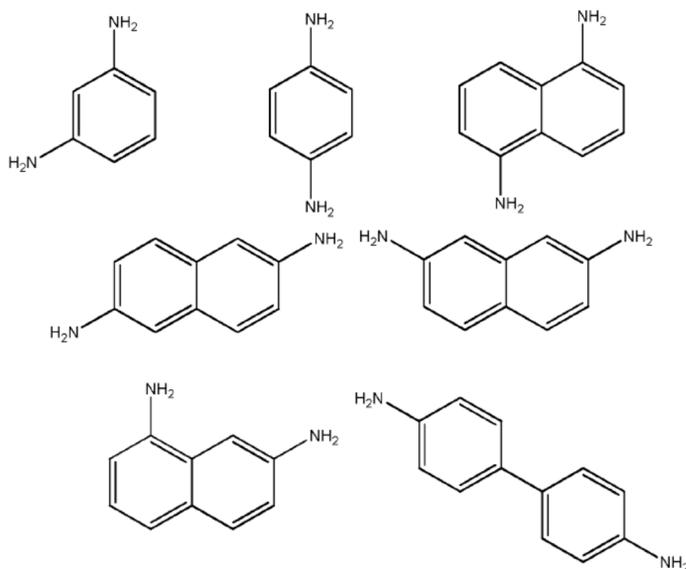
Fórmula (X):



Fórmula (XI):



25 En todavía otra serie preferida de modos de realización, (w) y (x) se eligen entre: aminas ( $-NR_4R_5$ , donde  $R_4$  y  $R_5$  se eligen independientemente entre:  $-H$  y los grupos hidrocarbilos (preferiblemente grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono) que incluyen de 1 a 10 átomos de carbono; e (y) y (z) son hidrógeno. Las especies aplicables son como se representan a continuación:



En otro modo de realización preferido, el compuesto de areno polifuncional se elige entre al menos uno de: ácido 2-aminobenzoico, ácido 3-aminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico, ácido 2-aminobencenosulfónico, ácido 3-aminobencenosulfónico, ácido 4-aminobencenosulfónico, 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol, ácido 2-hidroxibenzoico, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 2-hidroxibencenosulfónico, ácido 3-hidroxibencenosulfónico, ácido 4-hidroxibencenosulfónico, 3,5-dihidroxianilina, 2,4-dihidroxianilina, ácido 3,5-diaminobenzoico, ácido 2,4-diaminobenzoico, ácido 2-hidroxi-4-aminobenzoico, ácido 2-hidroxi-5-aminobenzoico, ácido 2-hidroxi-4-aminobencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-5-aminobencenosulfónico, ácido 2,4-diaminobencenosulfónico, ácido 3,5-diaminobencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-6-aminobencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-4-metil-5-aminobenzoico, ácido 2,6-dihidroxi-5-aminobenzoico, ácido 2,4-dihidroxi-5-aminobenzoico, ácido 2-hidroxi-3,5-diaminobenzoico, ácido 2-hidroxi-4-cloro-5-aminobenzoico, ácido 2-hidroxi-5-amino-6-sulfobenzoico, ácido 3-hidroxi-5-aminobencenosulfónico, ácido 3-hidroxi-4-metil-5-aminobencenosulfónico, ácido 2-metil-3-amino-5-hidroxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-4-amino-6-sulfobenzoico, ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodisulfónico, ácido 8-amino-4-hidroxi-2,6-naftalenodisulfónico, ácido 3-amino-8-hidroxi-1,5-naftalenodisulfónico, ácido 3-hidroxi-8-amino-1,5-naftalenodisulfónico, ácido 4-amino-5-hidroxi-1,7-naftalenodisulfónico, ácido 4-hidroxi-6-amino-2-naftalenosulfónico, ácido 4-hidroxi-5-amino-2-naftalenosulfónico, ácido 2-amino-5-hidroxi-1,7-naftalenodisulfónico, ácido 4-hidroxi-7-amino-2,6-naftalenodisulfónico, ácido 4-hidroxi-6-amino-2,7-naftalenodisulfónico, ácido 4,4'-diaminobifenil-2-sulfónico, ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-diaminobifenil-2-carboxílico, ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-dicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxibifenil-2-carboxílico, ácido 4,4'-dihidroxibifenil-2,2'-dicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxibifenil-2-sulfónico, ácido 4,4'-dihidroxibifenil-2,2'-disulfónico, 1,4,7-triaminonaftaleno y 1,4,7-trihidroxinaftaleno.

El método para tratar la capa de poliamida con los compuestos de areno polifuncional sujeto no está limitado particularmente e incluye la aplicación del areno polifuncional (p. ej. 10-20.000 ppm) de una disolución acuosa con un intervalo de pH de 3-11, que puede incluir adicionalmente 1-20% en peso de alcohol, tal como metanol, isopropanol, y disolventes polares apróticos tales como DMSO, DMF, DMAc, NMP, etc., de forma que el compuesto de areno polifuncional sigue estando predominantemente en la superficie exterior (superficie opuesta a la que está en contacto con el soporte poroso) de la capa de poliamida, o poniendo en remojo la capa de poliamida en un tanque de inmersión que contiene el compuesto de areno polifuncional de forma que la capa de poliamida se impregne con el compuesto. El compuesto de areno polifuncional se aplica a la capa de poliamida en combinación con la etapa de exponer la capa de poliamida al ácido nitroso (p. ej., el compuesto de areno polifuncional puede ser aplicado a la capa de poliamida antes, durante o después de la exposición al ácido nitroso, pero preferiblemente antes).

Varias técnicas aplicables para exponer la capa de poliamida al ácido nitroso se describen en el documento US 4888116 y se incorporan en la presente memoria como referencia. Se cree que el ácido nitroso reacciona con los grupos amino primarios residuales presentes en la capa de discriminación de poliamida para formar grupos de sal de diazonio, una porción de los cuales reacciona con grupos funcionales elegidos de los compuestos de areno polifuncional sujeto y las aminas residuales sin reaccionar en la capa de poliamida para formar grupos azo, es decir para formar reticulaciones en la estructura de la poliamida.

En un modo de realización, se aplica una disolución acuosa de ácido nitroso a la capa de poliamida en película fina. Aunque la disolución acuosa puede incluir ácido nitroso, preferiblemente incluye reactivos que forman el ácido nitroso *in situ*, p. ej. un nitrito de metal alcalino en una disolución ácida o ácido nitrosilsulfúrico.

Como el ácido nitroso es volátil y objeto de descomposición, se forma preferiblemente por reacción de un nitrito de metal alcalino en una disolución ácida en contacto con la capa discriminante de poliamida. Generalmente, si el pH de la disolución acuosa es menor de aproximadamente 7 (preferiblemente menor de aproximadamente 5), un nitrito de metal alcalino reaccionará para liberar ácido nitroso. El nitrito de sodio reaccionado con ácido clorhídrico o sulfúrico en una disolución acuosa se prefiere especialmente para la formación del ácido nitroso. La disolución acuosa puede incluir adicionalmente agentes humectantes o tensioactivos. La concentración de ácido nitroso en la disolución acuosa es preferiblemente de 0,01 a 1% en peso. Generalmente, el ácido nitroso es más soluble a 5° que a 20°C y a bajas temperaturas se puede operar con concentraciones algo superiores de ácido nitroso. Concentraciones mayores son operables con tal de que la membrana no sea afectada de forma dañina y que las disoluciones puedan manipularse de forma segura. En general, las concentraciones de ácido nitroso mayores de aproximadamente medio (0,5) por ciento no se prefieren debido a las dificultades para manipular estas disoluciones. Preferiblemente, el ácido nitroso está presente a una concentración de aproximadamente 0,1 por ciento en peso o menos debido a su limitada solubilidad a presión atmosférica. La temperatura a la que la membrana se pone en contacto puede variar en un amplio intervalo. Considerando que el ácido nitroso no es particularmente estable, generalmente es deseable usar temperaturas de contacto en el intervalo de aproximadamente 0° a aproximadamente 30°C, prefiriéndose temperaturas en el intervalo de 0° a aproximadamente 20°C. Las temperaturas superiores a este intervalo pueden aumentar la necesidad de ventilación o presión super-atmosférica por encima de la disolución de tratamiento. Las temperaturas por debajo del intervalo preferido generalmente producen velocidades de reacción y de difusión reducidas.

Una técnica de aplicación preferida implica el paso de la disolución acuosa de ácido nitroso sobre la superficie de la membrana en una corriente continua. Esto permite el uso de una concentración relativamente baja de ácido nitroso. Cuando el ácido nitroso se agota en el medio de tratamiento, puede ser repuesto y el medio puede reciclarse en la superficie de la membrana para tratamiento adicional. También se pueden realizar tratamientos por lotes. La técnica específica para aplicar el ácido nitroso acuoso no está limitada particularmente e incluye pulverización, revestimiento en película, laminado o mediante el uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de aplicación. Una vez que se ha tratado la membrana, puede ser lavada con agua y almacenada bien húmeda o bien seca antes de su uso.

La reacción entre el ácido nitroso y los grupos amino primarios de la capa de poliamida se produce relativamente rápida una vez que el ácido nitroso se ha difundido en la membrana. El tiempo requerido para la difusión y que se produzca la reacción deseada dependerá de la concentración de ácido nitroso, cualquier humidificación previa de la membrana, la concentración de los grupos amino primarios presentes, la estructura tridimensional de la membrana y la temperatura a la que se produce el contacto. Los tiempos de contacto pueden variar de varios minutos a varios días. El tiempo de reacción óptimo puede ser fácilmente determinado de forma empírica para una membrana y tratamiento particulares. El compuesto de areno polifuncional se añade a la membrana como una disolución acuosa básica bien antes del tratamiento con ácido nitroso o bien inmediatamente después de la adición de ácido nitroso. Después de que los restos de amina residuales se hayan convertido en las sales de diazonio, el pH se aumenta a 9 y la temperatura se aumenta a 25°C para iniciar el acoplamiento diazo. El grupo areno polifuncional nucleófilo reacciona con la sal de diazonio para formar un nuevo enlace C-N mediante una unión diazo. Los compuestos de areno polifuncional son suficientemente más reactivos que los fenoles simples formados a partir de la hidrólisis de las sales de diazonio, y por lo tanto se incorporan en la membrana. En un modo de realización preferido, el tamaño del compuesto de areno polifuncional aísla su acoplamiento a la superficie de la membrana, es decir debido a que es demasiado grande para difundirse en la capa de poliamida. Los compuestos de areno polifuncional son bifuncionales (es decir, contienen al menos dos grupos dihidroxilarilo) y pueden por lo tanto formar reticulaciones sobre la superficie de la membrana.

La capa de poliamida en película fina puede incluir opcionalmente polímeros higroscópicos sobre al menos una parte de su superficie. Dichos polímeros incluyen tensioactivos poliméricos, ácido poliacrílico, poli(acetato de vinilo), compuestos de poli(óxido de alquileno), compuestos de poli(oxazolona), poliacrilamidas y productos de reacción relacionados como se describe generalmente en los documentos US 6280853, US 7815987, US 7918349 y US 7905361. En algunos modos de realización, dichos polímeros se pueden mezclar y/o hacer reaccionar y pueden ser revestidos o aplicados de otra forma a la membrana de poliamida a partir de una disolución común, o aplicados secuencialmente.

Muchos modos de realización de la invención han sido descritos y, en algunos casos, algunos modos de realización, selecciones, intervalos, constituyentes, u otras características se han descrito como siendo "preferidos". Las descripciones de características "preferidas" no deben ser interpretadas en modo alguno como considerando dichas características como necesarias, esenciales o críticas para la invención.

**Ejemplos** (solo los ejemplos 6-9, 6-15 y 6-30 son ejemplos de la invención)

Se prepararon membranas de muestra usando una línea de elaboración de membrana a escala piloto. Se realizaron soportes de polisulfona a partir de disoluciones al 16,5% en peso dimetilformamida (DMF) y subsiguientemente se pusieron en remojo en una disolución acuosa de metafenilendiamina (mPD), (3,5% en peso a menos que se indique lo contrario). El soporte resultante se empujó a continuación a lo largo de la mesa de reacción a velocidad constante mientras que se aplica una capa delgada, uniforme de una disolución de revestimiento no polar. La disolución de revestimiento no polar incluía un disolvente isoparafínico (ISOPAR L), varias combinaciones de cloruro de ácido y

trimesoilo (TMC), 1-carboxi-3,5-dicloroformilbenceno (mhTMC) y/o fosfato de tributilo (TBP). A menos que se indique lo contrario, las membranas "control" excluían monómeros que contienen ácido y compuestos de fosfato de trihidrocarbilo. A menos que se indique lo contrario, el contenido de halogenuro de acilo total se fijó a 0,2% p/v. Se eliminó el exceso de disolución no polar y la membrana compuesta resultante se pasó a través de tanques de lavado con agua y hornos de secado. A continuación, las láminas de las membranas de muestra bien (i) se almacenaron en agua desionizada hasta el ensayo; o bien (ii) se sometieron a "tratamiento posterior" poniéndolas en remojo durante aproximadamente 15 minutos en una disolución a 0-10°C preparada combinando 0,05% p/v de NaNO<sub>2</sub> y 0,1% p/v de HCl y a continuación se lavaron y se almacenaron en agua desionizada hasta el ensayo. A menos que se especifique lo contrario, las membranas de muestra se ensayaron usando una disolución acuosa que incluía 2.000 ppm de NaCl a 25°C y 100 psi (689,48 kPa). "PS" se refiere al paso de NaCl.

**Ejemplo 1:** Con el fin de ilustrar el impacto sinérgico de la preparación de membranas de poliamida compuestas con un compuesto de trihidrocarbilo junto con tratamiento posterior con ácido nitroso, se prepararon una serie de membranas usando varias cantidades (expresadas en % en peso) de mPD y TMC, ambas con y sin TBP (expresado como relación estequiométrica con TMC). Las muestras que se sometieron a tratamiento posterior con ácido nitroso se señalan con un asterisco (\*). Como se muestra en los resultados de ensayo resumidos en la tabla 1, el tratamiento posterior de las muestras que incluyen el compuesto de trihidrocarbilo tuvo una mejora inesperada en el flujo con respecto a las membranas con tratamiento posterior comparables sin el compuesto de trihidrocarbilo.

Tabla 1

ES 2 659 569 T3

Muestra	mPD (%p)	TMC (%p)	TBP (esteq.)	Media (flujo promedio) GFD / LMH	Media (PS promedio)	Desv. Est. (flujo promedio)	Desv. Est. (PS promedio)	% de cambio en el flujo
1-1a	2,5	0,20	0	11,8 / 20,1	1,83%	0,27 / 0,5	0,36	
*1-1b	2,5	0,20	0	11,7 / 19,9	2,19%	0,69 / 1,2	0,92	-1,0
1-1c	2,5	0,20	1,5	52,1 / 88,6	1,50%	1,39 / 2,4	0,24	
*1-1d	2,5	0,20	1,5	68,1 / 115,8	1,77%	2,55 / 4,3	0,13	30,6
1-2a	2,5	0,25	0	8,2 / 13,9	1,98%	0,04 / 0,1	0,04	
*1-2b	2,5	0,25	0	7,9 / 13,4	1,99%	0,73 / 1,2	0,11	-3,1
1-2c	2,5	0,25	1,5	45,7 / 77,7	2,02%	0,98 / 1,7	0,35	
*1-2d	2,5	0,25	1,5	50,4 / 85,7	2,19%	4,35 / 7,4	0,92	10,2
1-3a	2,5	0,30	0	6,3 / 10,7	1,86%	0,24 / 0,4	0,08	
*1-3b	2,5	0,30	0	6,6 / 11,2	2,38%	0,37 / 0,6	0,46	5,3
1-3c	2,5	0,30	1,5	37,0 / 62,9	3,69%	1,26 / 2,1	0,46	
*1-3d	2,5	0,30	1,5	38,6 / 65,6	4,73%	0,53 / 0,9	0,27	4,4
1-4a	3,5	0,20	0	20,7 / 35,2	0,74%	0,36 / 0,6	0,08	
*1-4b	3,5	0,20	0	24,0 / 40,8	0,95%	0,36 / 0,6	0,08	15,8
1-4c	3,5	0,20	1,5	36,2 / 61,6	0,63%	0,72 / 1,2	0,02	
*1-4d	3,5	0,20	1,5	48,3 / 82,1	0,73%	1,63 / 2,7	0,01	33,6
1-5a	3,5	0,25	0	13,9 / 23,6	0,97%	0,44 / 0,7	0,07	
*1-5b	3,5	0,25	0	14,9 / 25,3	1,11%	0,56 / 0,9	0,03	6,6
1-5c	3,5	0,25	1,5	40,7 / 69,2	0,75%	1,39 / 2,36	0,13	
*1-5d	3,5	0,25	1,5	52,7 / 89,6	0,92%	1,92 / 3,3	0,02	29,3
1-6a	3,5	0,30	0	11,9 / 20,2	1,18%	1,16 / 1,9	0,03	
*1-6b	3,5	0,30	0	11,9 / 20,2	1,21%	1,57 / 2,6	0,17	-0,6
1-6c	3,5	0,30	1,5	40,3 / 68,5	0,94%	0,84 / 1,4	0,08	
*1-6d	3,5	0,30	1,5	52,6 / 88,4	1,22%	1,94 / 3,4	0,09	30,5
1-7a	4,5	0,20	0	22,6 / 38,4	0,65%	0,54 / 0,9	0,01	
*1-7b	4,5	0,20	0	27,6 / 46,9	0,63%	0,14 / 0,2	0,02	21,8
1-7c	4,5	0,20	1,5	23,9 / 40,6	0,57%	0,49 / 0,8	0,06	
*1-7d	4,5	0,20	1,5	32,6 / 55,4	0,51%	0,39 / 0,6	0,01	36,3

- Ejemplo 2:** Con el fin de ilustrar el impacto sinérgico de la preparación de membranas de poliamida compuestas tanto con un compuesto de trihidrocarbilo como con un monómero que contiene ácido junto con tratamiento posterior con ácido nitroso, se prepararon una serie de membranas usando varias cantidades de mPD y TMC, con y sin TBP y mh TMC. Las muestras que se sometieron a tratamiento posterior con ácido nitroso se señalan con un asterisco (\*).
- 5 Como se muestra en los resultados de ensayo resumidos en las tablas 2-1 y 2-2, el tratamiento posterior de las muestras que incluyen un compuesto de trihidrocarbilo (TBP) y un monómero que contiene ácido (mh TMC) tuvo una mejora inesperada en el flujo en comparación con las membranas sin tratamiento posterior o aquellas con tratamiento posterior pero sin compuesto de trihidrocarbilo ni monómero que contiene ácido.

ES 2 659 569 T3

Tabla 2-1:

Muestra	mPD (%p)	TMC (%p)	TBP (esteq.)	mh TMC (%p)	Media (flujo promedio) GFD /LMH	Media (PS promedio)	Desv. Est. (flujo promedio)	Desv. Est. (PS promedio)	% de cambio en el flujo
2-1a	2,5	0,20	0	0	11,8 / 20,1	1,83%	0,27 / 0,5	0,36	
*2-1b	2,5	0,20	0	0	11,7 / 19,9	2,19%	0,69 / 1,2	0,92	-1,0
2-1c	2,5	0,16	1,5	0,04	51,1 / 86,9	1,63%	0,79 / 1,3	0,11	
*2-1d	2,5	0,16	1,5	0,04	74,8 / 127,2	1,47%	0,66 / 1,1	0,11	46,4
2-2a	2,5	0,25	0	0	8,2 / 13,9	1,98%	0,04 / 0,1	0,04	
*2-2b	2,5	0,25	0	0	7,9 / 13,4	1,99%	0,73 / 1,2	0,11	-3,1
2-2c	2,5	0,21	1,5	0,04	51,9 / 88,2	0,86%	1,07 / 1,8	0,06	
*2-2d	2,5	0,21	1,5	0,04	63,8 / 108,5	0,96%	0,69 / 1,2	0,04	22,9
2-3a	3,5	0,20	0	0	20,7 / 35,2	0,74%	0,36 / 0,6	0,08	
*2-3b	3,5	0,20	0	0	24,0 / 40,8	0,95%	0,36 / 0,6	0,08	15,8
2-3c	3,5	0,16	1,5	0,04	26,3 / 44,7	2,28%	0,80 / 1,4	0,75	
*2-3d	3,5	0,16	1,5	0,04	40,4 / 68,7	1,52%	0,93 / 1,6	0,12	53,6
2-4a	3,5	0,25	0	0	13,9 / 23,6	0,97%	0,44 / 0,7	0,07	
*2-4b	3,5	0,25	0	0	14,9 / 25,3	1,11%	0,56 / 1,0	0,03	6,6
2-4c	3,5	0,21	1,5	0,04	40,2 / 68,3	0,37%	1,36 / 2,3	0,03	
*2-4d	3,5	0,21	1,5	0,04	57,4 / 97,6	0,60%	0,70 / 1,2	0,07	42,9
2-5a	3,5	0,30	0	0	11,9 / 20,2	1,18%	1,16 / 2,0	0,03	
*2-5b	3,5	0,30	0	0	11,9 / 20,2	1,21%	1,57 / 2,7	0,17	-0,6
2-5c	3,5	0,26	1,5	0,04	45,5 / 77,4	0,52%	0,24 / 0,4	0,03	
*2-5d	3,5	0,26	1,5	0,04	59,4 / 101,0	0,73%	0,86 / 1,5	0,08	30,4
2-5a	4,5	0,20	0	0	22,6 / 38,4	0,65%	0,54 / 0,9	0,01	
*2-5b	4,5	0,20	0	0	27,6 / 46,9	0,63%	0,14 / 0,2	0,02	21,8
2-5c	4,5	0,16	1,5	0,04	20,1 / 34,2	0,36%	0,24 / 0,4	0,01	
*2-5d	4,5	0,16	1,5	0,04	29,6 / 50,3	0,36%	0,56 / 1,0	0,02	47,2

Tabla 2-2

Muestra	mPD (%p)	TMC (%p)	TBP (esteq.)	mh TMC (%p)	Carboxilato disociado (moles/kg)	Relación 212:237 m/z
2-3c	3,5	0,16	1,5	0,04	0,375	2,1
2-4c	3,5	0,21	1,5	0,04	0,35	1,8
2-5c	3,5	0,26	1,5	0,04	0,31	1,7

**Ejemplo 3:** Con el fin de ilustrar el efecto de la preparación de membranas de poliamida compuestas tanto con un compuesto de trihidrocarbilo como con cantidades crecientes de un monómero que contiene ácido junto con tratamiento posterior con ácido nitroso, se prepararon una serie de membranas usando varias cantidades de mPD, TMC y TBP, con y sin mh TMC. Las muestras que se sometieron a tratamiento posterior con ácido nitroso se señalan con un asterisco (\*). Los ensayos se realizaron con un disolución con 250 ppm de NaCl a temperatura ambiente y 70 psi (482,63 kPa). Como se muestra en los resultados de ensayo resumidos en la tabla 3, el tratamiento posterior de las muestras que incluyen un compuesto de trihidrocarbilo (TBP) y un monómero que contiene ácido (mh TMC) tuvo una mejora inesperada en el paso de sal (PS) para las membranas preparadas con cantidades crecientes de monómero que contiene ácido.

Tabla 3:

Muestra	mPD (%p)	TMC (%p)	TBP (esteq.)	mh TMC (%p)	Media (flujo promedio) GFD / LMH	Media (PS promedio)	Desv. Est. (flujo promedio)	Desv. Est. (PS promedio)
3-1a	3,5	0,26	1,1	0	21,4 / 36,4	0,80%	0,82 / 1,4	0,09
*3-1b	3,5	0,26	1,1	0	26,3 / 44,7	1,33%	0,46 / 0,8	0,07
3-1c	3,5	0,24	1,1	0,03	22,3 / 37,9	0,53%	0,60 / 1,0	0,16
*3-1d	3,5	0,24	1,1	0,03	29,4 / 50,0	0,79%	0,11 / 0,2	0,06
3-1e	3,5	0,21	1,1	0,05	21,6 / 36,7	0,48%	0,57 / 1,0	0,01
*3-1f	3,5	0,21	1,1	0,05	28,8 / 49,0	0,57%	0,88 / 1,5	0,06
3-1g	3,5	0,16	1,1	0,10	23,9 / 40,6	0,51%	0,57 / 1,0	0,12
*3-1h	3,5	0,16	1,1	0,10	29,6 / 50,3	0,45%	0,50 / 0,9	0,05
3-1i	3,5	0,12	1,1	0,14	26,3 / 44,7	1,11%	0,11 / 0,2	0,03
*3-1j	3,5	0,12	1,1	0,14	29,7 / 50,5	0,46%	1,06 / 1,8	0,00
3-2a	3	0,26	1,5	0	24,5 / 41,7	0,70%	1,07 / 1,8	0,11
*3-2b	3	0,26	1,5	0	33,9 / 57,6	1,11%	2,60 / 4,4	0,29
3-2c	3	0,24	1,5	0,03	26,3 / 44,7	0,46%	0,83 / 1,4	0,01
*3-2d	3	0,24	1,5	0,03	35,1 / 59,7	0,61%	0,55 / 0,9	0,12
3-2e	3	0,21	1,5	0,05	24,6 / 41,8	0,52%	1,59 / 2,7	0,12
*3-2f	3	0,21	1,5	0,05	31,8 / 54,1	0,35%	1,27 / 2,2	0,03
3-2g	3	0,13	1,5	0,13	27,2 / 46,2	4,27%	4,79 / 8,1	1,03
*3-2h	3	0,13	1,5	0,13	25,6 / 43,5	0,88%	0,98 / 1,7	0,07
3-3a	2,5	0,26	1,5	0	25,8 / 43,9	1,76%	4,02 / 6,8	0,24
*3-3b	2,5	0,26	1,5	0	31,9 / 54,2	1,81%	2,14 / 3,6	0,08
3-3c	2,5	0,24	1,5	0,03	27,8 / 47,3	0,58%	0,75 / 1,3	0,12
*3-3d	2,5	0,24	1,5	0,03	32,0 / 54,4	0,83%	0,56 / 1,0	0,11
3-3e	2,5	0,21	1,5	0,05	26,5 / 45,1	0,72%	4,11 / 7,0	0,17
*3-3f	2,5	0,21	1,5	0,05	33,1 / 56,3	0,63%	1,84 / 3,1	0,03
3-3g	2,5	0,13	1,5	0,13	29,5 / 50,2	5,97%	4,97 / 8,4	1,98
*3-3h	2,5	0,13	1,5	0,13	22,9 / 38,9	1,29%	1,55 / 2,6	0,05

**Ejemplo 4:** Con el fin de ilustrar el efecto de la preparación de membranas de poliamida compuestas tanto con un compuesto de trihidrocarbilo como con cantidades crecientes de un monómero que contiene ácido, (ácido 3-(clorocarbonil)benzoico, es decir "cloruro de isoftaloilo monohidrolizado" o "mh IPC"), junto con tratamiento posterior con ácido nitroso, se prepararon una serie de membranas usando varias cantidades de mPD y TMC, con TBP y mh IPC. Las muestras que se sometieron a tratamiento posterior con ácido nitroso se señalan con un asterisco (\*). Como se muestra en los resultados del ensayo resumidos en la tabla 4, el tratamiento posterior de las muestras que

incluyen un compuesto de trihidrocarbilo (TBP) y un monómero que contiene ácido (mh IPC) mostró un flujo mejorado junto con un paso de sal (PS) mejorado para las membranas que incluyen cantidades crecientes de grupo funcional ácido carboxílico (es decir, debido a la incorporación del monómero que contiene ácido).

Tabla 4:

Muestra	mPD (%p)	TMC (%p)	mh IPC (%p)	TBP (esteq.)	Media (flujo promedio) GFD / LMH	Media (PS promedio)	Desv. Est. (flujo promedio)	Desv. Est. (PS promedio)
4-1a	3,5	0,26	0,00	1,3	46,9 / 79,7	0,76%	2,4 / 4,1	0,04%
4-1b*					55,3 / 94,0	1,21%	3,39 / 5,8	0,12%
4-2a	3,5	0,26	0,01	1,3	45,6 / 77,5	0,58%	1,11 / 1,9	0,02%
4-2b*					48 / 81,6	0,93%	0,82 / 1,4	0,03%
4-3a	3,5	0,25	0,01	1,3	43,2 / 73,4	0,53%	2,59 / 4,4	0,02%
4-3b*					49,3 / 83,8	0,72%	0,22 / 0,4	0,06%
4-4a	3,5	0,25	0,03	1,3	43,2 / 73,4	0,52%	4,73 / 8,0	0,07%
4-4b*					48,7 / 82,8	0,68%	2,02 / 3,4	0,07%
4-5a	3,5	0,24	0,04	1,3	41,6 / 70,7	0,63%	1,89 / 3,2	0,10%
4-5b*					45,9 / 78,0	0,53%	2,63 / 4,5	0,02%
4-6a	3,5	0,22	0,08	1,3	41,8 / 71,1	1,57%	0,69 / 1,2	0,18%
4-6b*					46,1 / 78,4	0,99%	1,24 / 2,1	0,09%

- 5 **Ejemplo 5:** Con el fin de ilustrar el efecto de la preparación de membranas de poliamida compuestas tanto con un compuesto de trihidrocarbilo como con cantidades crecientes de un monómero que contiene ácido, ácido 6-cloro-6-oxohexanoico (“cloruro de adipoilo monohidrolizado” o “cloruro de adipoilo mh”), junto con tratamiento posterior con ácido nitroso, se prepararon una serie de membranas usando varias cantidades de mPD y TMC, con TBP y con cloruro de adipoilo mh. Las muestras que se sometieron a tratamiento posterior con ácido nitroso se señalan con un asterisco (\*). Como se muestra en los resultados del ensayo resumidos en la tabla 5, el tratamiento posterior de las
- 10 muestras que incluyen un compuesto de trihidrocarbilo (TBP) y un monómero que contiene ácido (cloruro de adipoilo mh) mostró un flujo mejorado.

Tabla 5

Muestra	mPD (%p)	TMC (%p)	Cloruro de adipoil mh (%p)	TBP	Media (flujo promedio) GFD / LMH	Media (PS promedio)	Desv. Est. (flujo promedio)	Desv. Est. (PS promedio)
5-1a	3,5	0,26	0	1,3	42 / 71,4	0,99%	1,87 / 3,2	0,17%
5-1b*					50,2 / 85,3	1,30%	2,56 / 4,4	0,17%
5-2a	3,5	0,26	0,01	1,3	40,4 / 68,7	0,81%	0,37 / 0,6	0,05%
5-2b*					49,1 / 83,5	0,99%	2,58 / 4,4	0,01%
5-3a	3,5	0,25	0,01	1,3	40,3 / 68,5	0,71%	1,36 / 2,3	0,07%
5-3b*					49,3 / 83,8	0,79%	0,44 / 0,7	0,02%
5-4a	3,5	0,25	0,03	1,3	39,9 / 67,8	0,62%	0,16 / 0,3	0,03%
5-4b*					49,1 / 83,5	0,74%	1,18 / 2,0	0,04%
5-5a	3,5	0,24	0,04	1,3	39,7 / 67,5	0,57%	1,15 / 2,0	0,04%
5-5b*					51,6 / 87,7	0,90%	2,32 / 3,9	0,05%
5-6a	3,5	0,23	0,05	1,3	35,2 / 59,8	0,55%	1,88 / 3,2	0,03%
5-6b*					42,1 / 71,6	0,76%	0,77 / 1,3	0,08%
5-7a	3,5	0,23	0,06	1,3	39,1 / 66,5	0,67%	0,44 / 0,7	0,04%
5-7b*					48,1 / 81,8	0,89%	1,13 / 1,9	0,06%

**Ejemplo 6:** Con el fin de ilustrar el efecto de la preparación de membranas con combinaciones de monómeros que contienen ácido (mh-TMC) y compuestos de fosfato trihidrocarbilo (TBP) puestas en remojo en compuestos de areno polifuncional (“areno”) antes del “tratamiento posterior” con ácido nítrico, se prepararon y se ensayaron una serie de membranas de muestra. Las muestras designadas se pusieron en remojo previamente en disoluciones que contenían 500 ppm de varios compuestos de areno polifuncional (“areno”) durante aproximadamente 15 minutos antes del tratamiento posterior con NaNO<sub>2</sub> y HCl y a continuación se almacenaron en agua con pH 9 hasta el ensayo. Areno<sup>1</sup> era ácido aminosalicílico. Areno<sup>2</sup> era ácido diaminobenzoico. Areno<sup>3</sup> era ácido salicílico. Areno<sup>4</sup> era mPD. El ensayo se realizó usando una disolución acuosa que contenía 2.000 ppm de NaCl y 5 ppm de boro a temperatura ambiente y 150 psi (1.034,21 kPa).

5

10

Tabla 6-1

Muestra	Composición	Media flujo promedio (GFD / LMH) (Desv. Est.)	Media PS promedio (Desv. Est.)	Media valor A promedio (GFD/psi / LMH/bar) (Desv. Est.)	Media valor B promedio (psi / kPa) (Desv. Est.)
6-1	Control	8,0 / 13,6 (0,13 / 0,2)	2,33% (0,22)	0,06 / 1,48 (0,001 / 0,02)	0,19 / 1,31 (0,015 / 0,10)
6-2	Control con tratamiento posterior	7,4 / 12,6 (0,09 / 0,2)	2,38% (0,35)	0,06 / 1,48 (0,001 / 0,02)	0,18 / 1,24 (0,026 / 0,18)
6-3	Control con areno <sup>1</sup> con tratamiento posterior	5,3 / 9,0 (0,16 / 0,3)	0,72% (0,03)	0,04 / 0,98 (0,001 / 0,02)	0,04 / 0,28 (0,002 / 0,01)
6-4	Control con TBP	50,7 / 86,2 (0,39 / 0,7)	1,38% (0,41)	0,40 / 9,84 (0,004 / 0,10)	0,71 / 4,90 (0,207 / 1,43)
6-5	Control con TBP con tratamiento posterior	61,9 / 105,2 (1,41 / 2,4)	1,29% (0,07)	0,49 / 12,05 (0,011 / 0,27)	0,81 / 5,58 (0,059 / 0,41)
6-6	Control con TBP y areno <sup>1</sup> con tratamiento posterior	50,9 / 86,5 (7,11 / 12,1)	0,45% (0,04)	0,40 / 9,84 (0,056 / 1,38)	0,23 / 1,59 (0,038 / 0,26)
6-7	Control con TBP y mh-TMC	62,6 / 106,4 (9,56 / 16,3)	0,59% (0,06)	0,50 / 12,30 (0,075 / 1,85)	0,37 / 2,55 (0,016 / 0,11)
6-8	Control con TBP y mh-TMC con tratamiento posterior	66,9 / 113,7 (2,19 / 3,7)	0,82% (0,07)	0,53 / 13,04 (0,017 / 0,42)	0,55 / 3,79 (0,057 / 0,39)
6-9	Control con TBP, mh-TMC y areno <sup>1</sup> con tratamiento posterior	58,1 / 98,8 (7,97 / 13,5)	0,42% (0,05)	0,46 / 11,32 (0,063 / 1,55)	0,24 / 1,65 (0,025 / 0,17)

Tabla 6-2

Muestra	Composición	Media flujo promedio GFD / LMH) (Desv. Est.)	Media PS promedio (Desv. Est.)	Media valor A promedio (GFD/psi / LMH/bar) (Desv. Est.)	Media valor B promedio (psi / kPa) (Desv. Est.)
6-10	Control con TBP	41,0 / 69,7 (2,65 / 4,5)	0,70% 0,05	0,32 / 7,87 (0,021 / 0,52)	0,29 / 2,00 (0,026 / 0,18)
6-11	Control con TBP con tratamiento posterior	53,8 / 91,5 (3,72 / 6,3)	1,19% 0,20	0,42 / 10,33 (0,030 / 0,74)	0,64 / 4,41 (0,076 / 0,52)
6-12	Control con TBP y areno <sup>2</sup>	47,3 / 80,4 (2,95 / 5,0)	0,87% 0,09	0,37 / 9,10 (0,023 / 0,57)	0,41 / 2,83 (0,015 / 0,10)
6-13	Control TBP y mh-TMC	50,3 / 85,5 (1,73 / 2,9)	0,58% 0,06	0,40 / 9,84 (0,014 / 0,34)	0,29 / 2,00 (0,021 / 0,14)
6-14	Control con TBP y mh-TMC con tratamiento posterior	59,0 / 100,3 (1,22 / 2,1)	0,57% 0,03	0,47 / 11,56 (0,010 / 0,25)	0,34 / 2,34 (0,008 / 0,06)
6-15	Control con TBP, mh-TMC y areno <sup>2</sup> con tratamiento posterior	56,3 / 95,7 (2,67 / 4,5)	0,49% 0,02	0,45 / 11,07 (0,021 / 0,52)	0,28 / 1,93 (0,009 / 0,06)

5 Tabla 6-3

Muestra	Composición	Media flujo promedio GFD LMH) (Desv. Est.)	Media PS promedio (Desv. Est.)	Media valor A promedio (GFD/psi / LMH/bar) (Desv. Est.)	Media valor B promedio (psi / kPa) (Desv. Est.)
6-16	Control	17,7 / 30,1 (0,42 / 0,7)	1,18% 0,16%	0,14 / 3,44 (0,004 / 0,10)	0,21 / 1,45 (0,034 / 0,23)
6-17	Control con tratamiento posterior	17,2 / 29,2 (2,10 / 3,6)	1,68% 0,29	0,14 / 3,44 (0,016 / 0,39)	0,29 / 2,00 (0,063 / 0,43)
6-18	Control con areno <sup>3</sup> con tratamiento posterior	17,9 / 30,4 (2,71 / 4,6)	1,47% 0,10	0,14 / 3,44 (0,021 / 0,52)	0,27 / 1,86 (0,053 / 0,37)
6-19	Control con TBP	43,2 / 73,4 (2,45 / 4,2)	1,00% 0,13	0,34 / 8,36 (0,019 / 0,47)	0,44 / 3,03 (0,066 / 0,46)
6-20	Control con TBP con tratamiento posterior	52,9 / 89,9 (0,27 / 0,5)	1,34% 0,12	0,42 / 10,33 (0,002 / 0,05)	0,72 / 4,96 (0,064 / 0,44)
6-21	Control con TBP y areno <sup>3</sup> con tratamiento posterior	52,9 / 89,9 (2,82 / 4,8)	1,08% 0,09	0,42 / 10,33 (0,022 / 0,54)	0,58 / 4,00 (0,077 / 0,53)

Tabla 6-4

Muestra	Composición	Media flujo promedio (GFD / LMH) (Desv. Est.)	Media PS promedio (Desv. Est.)	Media valor A promedio (GFD/psi / LMH/bar) (Desv. Est.)	Media valor B promedio (psi / kPa) (Desv. Est.)	Media Boro promedio PS/valor B (psi / kPa)
6-22	Control	16,3 / 27,7 (0,38 / 0,6)	1,13% 0,05	0,13 / 3,20 (0,003 / 0,07)	0,19 / 1,31 (0,006 / 0,04)	
6-23	Control con tratamiento posterior	17,6 / 29,9 (0,96 / 1,6)	1,38% 0,10	0,14 / 3,44 (0, 0,20)	0,25 / 1,72 (0,021 / 0,14)	40,30% 11,9 / 82,05
6-24	Control con areno <sup>4</sup> con tratamiento posterior	13,8 / 23,5 (1,71 / 2,9)	0,84% 008 / 0,07	0,11 / 2,71 (0,013 / 0,32)	0,12 / 0,83 (0,013 / 0,09)	44,30% 11,0 / 75,84
6-25	Control con TBP	41,0 / 69,7 (2,65 / 4,5)	0,70% 0,05	0,32 / 7,87 (0,021 / 0,52)	0,29 / 2,00 (0,026 / 0,18)	36,03% 23,1 / 159,27
6-26	Control con TBP con tratamiento posterior	53,8 / 91,5 (3,72 / 6,3)	1,19% 0,20	0,42 / 10,33 (0,076 / 1,87)	0,64 / 4,41 (0,076 / 0,52)	45,50% 44,9 / 309,57
6-27	Control con TBP y areno <sup>4</sup> con tratamiento posterior	43,7 / 74,3 (0,93 / 1,6)	0,68% 0,04	0,35 / 8,61 (0,008 / 0,20)	0,30 / 2,07 (0,024 / 0,17)	38,05% 26,8 / 184,78
6-28	Control con TBP y mh-TMC	50,3 / 85,5 (1,73 / 2,9)	0,58% 0,06	0,40 / 9,84 (0,014 / 0,34)	0,29 / 2,00 (0,021 / 0,14)	49,31% 49,0 / 337,84
6-29	Control con TBP y mh-TMC con tratamiento posterior	59,0 / 100,3 (1,22 / 2,1)	0,57% 0,03	0,47 / 11,56 (0,010 / 0,25)	0,34 / 2,34 (0,008 / 0,06)	51,40% 62,4 / 430,23
6-30	Control con TBP, mh-TMC y areno <sup>4</sup> con tratamiento posterior	48,8 / 83,0 2,52 / 4,3	0,38% 0,02	0,39 / 9,59 (0,020 / 0,49)	0,19 / 1,31 (0,003 / 0,02)	42,52% 36,1 / 248,90

5 **Ejemplo 7:** Con el fin de ilustrar el efecto de la preparación de membranas con monómeros que contienen ácido (mh-TMC) puestas en remojo en compuestos de areno polifuncional ("areno") antes del "tratamiento posterior" con ácido nitroso, se prepararon y se ensayaron una serie de membranas de muestra. Las muestras designadas se pusieron en remojo previamente en disoluciones que contenían 500 ppm de varios compuestos de areno polifuncional ("areno") durante aproximadamente 15 minutos antes del tratamiento posterior con NaNO<sub>2</sub> y HCl y a continuación se almacenaron en agua con pH 9 hasta el ensayo. Areno<sup>1</sup> era ácido aminosalicílico. Areno<sup>3</sup> era ácido salicílico. Areno<sup>4</sup> era mPD. El ensayo se realizó usando una disolución acuosa que contenía 2.000 ppm de NaCl y 5

10 ppm de boro a temperatura ambiente y 150 psi (1.034,21 kPa).

Tabla 7

Muestra	Composición	Media flujo promedio (GFD / LMH) (Desv. Est.)	Media PS promedio (Desv. Est.)	Media valor A promedio (GFD / psi) (Desv. Est.)	Media valor B promedio (psi / kPa) (Desv. Est.)
7-1	Control	14,6 / 24,8 (1,23 / 2,1)	1,17% (0,12%)	0,12 / 2,95 (0,009 / 0,22)	0,17 / 1,17 (0,007 / 0,05)
7-2	Control con tratamiento posterior	16,3 / 27,7 (1,22 / 2,1)	1,70% (0,09%)	0,13 / 3,20 (0,009 / 0,22)	0,28 / 1,93 (0,007 / 0,05)
7-3	Control con areno <sup>1</sup> con tratamiento posterior	10,6 / 18,0 (1,29 / 2,2)	1,15% (0,17%)	0,08 / 1,97 (0,010 / 0,25)	0,12 / 0,83 (0,006 / 0,04)
7-4	Control con areno <sup>3</sup> con tratamiento posterior	12,9 / 21,9	1,25%	0,10 / 2,46	0,16 / 1,10
7-5	Control con areno <sup>4</sup> con tratamiento posterior	11,3 / 19,2 (1,50 / 2,6)	1,02% (0,20%)	0,09 / 2,21 (0,012 / 0,30)	0,12 / 0,83 (0,029 / 0,20)

**REIVINDICACIONES**

1.- Un método para elaborar una membrana de poliamida compuesta que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida en película fina, donde el método comprende:

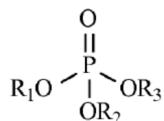
- 5 i) aplicar una disolución polar que comprende un monómero de amina polifuncional y una disolución no polar que comprende un monómero de halogenuro de acilo polifuncional a una superficie de un soporte poroso y polimerizar interfacialmente los monómeros para formar una capa de poliamida en película fina;
- ii) tratar la capa de poliamida en película fina con un compuesto de areno polifuncional que comprende 1 ó 2 anillos bencénicos colectivamente sustituidos con los cuatro grupos funcionales siguientes:
- a) un primer grupo funcional (w) elegido entre: -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub> y -OH,
- 10 b) un segundo grupo funcional (x) elegido entre: -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -OH, -COOH y -SO<sub>3</sub>H,
- c) un tercer grupo funcional (y) elegido entre: -H, -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -OH, -COOH y -SO<sub>3</sub>H,
- d) un cuarto grupo funcional (z) elegido entre: -H, -CH<sub>3</sub>, -NR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>, -OH, -COOH y -SO<sub>3</sub>H,

donde (R<sub>4</sub>) y (R<sub>5</sub>) se eligen independientemente entre: -H y los grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono; y

- 15 iii) exponer la capa de poliamida en película fina a ácido nitroso;

donde el método se caracteriza por:

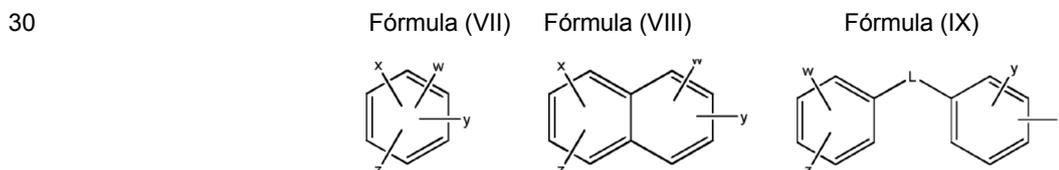
- (A) al menos una de las disoluciones polar y no polar comprende además un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo representado por la fórmula I:



20 donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se eligen independientemente entre el hidrógeno y los grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno entre R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> sean hidrógeno; y

- 25 (B) la disolución no polar comprende además un monómero que contiene ácido que comprende un resto hidrocarbonado de C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> sustituido con al menos un grupo funcional ácido carboxílico o una de sus sales y al menos un grupo funcional reactivo con amina elegido entre: halogenuro de acilo, halogenuro de sulfonilo y anhídrido, donde el monómero que contiene ácido es distinto del monómero de halogenuro de acilo polifuncional.

2.- El método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de areno polifuncional se representa por al menos una entre:



en las que (L) se elige entre: un enlace entre los anillos, un grupo alquileo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono y un grupo oxialquileo que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

3.- El método según la reivindicación 1, en el que la disolución no polar comprende un monómero que contiene ácido que comprende un resto areno.

4.- El método según la reivindicación 1, en el que la disolución no polar comprende un monómero que contiene ácido que comprende un resto alifático.

5.- El método según la reivindicación 1, en el que la disolución no polar comprende un monómero que contiene ácido que comprende al menos dos grupos funcionales reactivos con amina.

6.- El método según la reivindicación 1, en el que la capa de poliamida en película fina tiene un contenido de ácido carboxílico disociado de al menos 0,18 moles/kg a pH 9,5 medido por ERR antes de la etapa de exponer la capa de poliamida en película fina a ácido nitroso.

7.- El método según la reivindicación 1, en el que:

- 5 (w) se elige entre:  $-NR_4R_5$  y  $-OH$ ,  
(x) se elige entre:  $-COOH$  y  $-SO_3H$ ,  
(y) se elige entre:  $-H$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ ,  
(z) se elige entre:  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ , y  
10  $(R_4)$  y  $(R_5)$  se eligen independientemente entre:  $-H$  y los grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono.

8.- El método según la reivindicación 1, en el que:

- (w) se elige entre:  $-NR_4R_5$ ,  
(x) se elige entre:  $-OH$ ,  
(y) se elige entre:  $-H$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ ,  
15 (z) se elige entre:  $-H$ ,  $-CH_3$ ,  $-COOH$  y  $-SO_3H$ , y  
 $(R_4)$  y  $(R_5)$  se eligen independientemente entre:  $-H$  y los grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono.

9.- El método según la reivindicación 1, en el que:

- (w) y (x) se eligen entre:  $-NR_4R_5$ ,  
20 (y) y (z) se eligen entre:  $-H$ , y  
 $(R_4)$  y  $(R_5)$  se eligen independientemente entre:  $-H$  y los grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono.