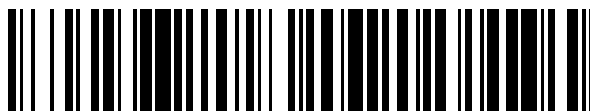


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 122**

51 Int. Cl.:

**C11D 1/42** (2006.01)

**C11D 1/44** (2006.01)

**C11D 1/72** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2013 PCT/EP2013/063038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.11.2013 WO13164492**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2013 E 13731319 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2872609**

54 Título: **Uso de tensioactivos no iónicos alcoxilados como aditivo en composiciones acuosas de limpieza de membrana**

30 Prioridad:

**13.07.2012 EP 12176406**

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

**03.05.2018**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KINGMA, AREND JOUKE y  
NEUMANN, DIANA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 666 122 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

Uso de tensioactivos no iónicos alcoxilados como aditivo en composiciones acuosas de limpieza de membrana

Uso de tensioactivos no iónicos alcoxilados como aditivo en composiciones de limpieza de membrana acuosas.

- 5 El objeto de la presente invención se refiere al uso de tensioactivos no iónicos alcoxilados ramificados como aditivo para una composición de limpieza de membrana acuosa, en el que el tensioactivo tiene un valor de HLB<sub>d</sub> de 9 a 12,5 y un grado de ramificación promedio B<sub>s</sub> ≥ 1,5.

10 En muchas aplicaciones industriales relacionadas con la purificación de agua, tal como tratamiento de aguas residuales o desalación de agua de mar, se usan membranas para separar el agua de la sal y/o impurezas adicionales. Los procedimientos de membrana ampliamente usados incluyen microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, electrólisis y diálisis. La microfiltración y ultrafiltración se usan ampliamente en el procesamiento de comida y bebida (microfiltración de cerveza, concentración de suero lácteo), aplicaciones biotecnológicas y la industria farmacéutica (producción de antibióticos, purificación de proteínas), purificación de agua y tratamiento de aguas residuales, la industria de la microelectrónica, y otros. Las membranas de nanofiltración y de ósmosis inversa se usan principalmente con fines de purificación de agua (es decir desalación de agua). El rendimiento de una membrana se determina por el tamaño de los poros y el material de superficie de la membrana. Materiales de membrana típicos son polisulfona, polietersulfona, poliamida, poliacrilonitrilo, poli(difluoruro de vinilideno) y polimida. El mecanismo de separación durante el procedimiento de limpieza se concibe como una acción de tamizado, en la que un aumento en la presión aplicada aumenta la tasa de flujo. Sin embargo, las membranas pueden experimentar incrustación mediante adsorción o deposición de algunas sustancias presentes en el procedimiento de separación, lo que conduce a que los poros de las membranas se obstruyan mediante sal y/o impurezas adicionales. Esto contribuye a una disminución del rendimiento de la membrana en el procedimiento de separación. La incrustación procede principalmente de tres fuentes, concretamente partículas en el agua de alimentación, la acumulación de minerales poco solubles y el crecimiento de microorganismos. Todas estas condiciones requieren una limpieza frecuente. Los procedimientos de limpieza usados hasta la fecha consisten en usar una disolución de limpieza de tensioactivos a un pH muy ácido, neutro o muy básico (limpieza intensiva) y/o aplicar una presión inversa a la membrana (lavado a contracorriente potenciado con productos químicos). En su mayoría se usan tensioactivos aniónicos (LAS) en las disoluciones de limpieza, porque hasta el momento no se conocen tensioactivos no iónicos eficaces que no obstruyan las membranas. La concentración de tensioactivo en las disoluciones de limpieza usadas, si se aplican, se encuentra entre 100 ppm y 1000 ppm, limitada debido a la espumación del tensioactivo aniónico. Los tensioactivos no iónicos tienden a presentar una afinidad por las membranas o mostrar una escasa eficacia de limpieza de la membrana. Son difíciles de eliminar mediante lavado posteriormente y tienden ellos mismos a obstruir los poros de la membrana (manual del propietario ECH2O Tec. Watermakers, 1000-BHL-2, página 9; DOW Filmtec, n.º de formulario 609-01010-498QRP; Hydranautics Technical Application Bulletin n.º 109, 22 de febrero de 2002, revisión B, página 3; K. Yamagiwa, H. Kobayashi, A. Ohkawa, M. Onodura, J. Chem. Eng Jp 26, n.º 1, 13, 1993). Por tanto, se usan más a menudo tensioactivos iónicos, pero tienen la desventaja de que producen espuma durante el procedimiento de limpieza de membrana. El documento WO03/022752 trata sobre mezclas que contienen enzimas y tensioactivos usadas en un procedimiento para reducir una biopelícula en un sistema acuoso, siendo dicho sistema un sistema de filtración de flujo cruzado o un sistema de ósmosis inversa. Los tensioactivos usados pueden ser o bien no iónicos, aniónicos, anfóteros, catiónicos o bien una combinación de los mismos.

40

45 El documento EP 2 164 939 B1 se refiere a una composición de detergente líquida que comprende un etoxilato de alcohol de Guerbet de fórmula R<sub>1</sub>-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>-OH, en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo C<sub>9</sub> a C<sub>20</sub> y n es de desde 2 hasta 10. La composición de detergente líquida para lavar materiales textiles contiene componentes que no afectan al procedimiento de filtración en la unidad de filtración de membrana usada para limpiar el agua residual del procedimiento de lavado de materiales textiles.

El documento WO 2005/118760 A1 describe una composición de detergente o de limpieza de tiempo pasta para lavar materiales textiles apropiada para usarse en la purificación del agua residual del procedimiento de lavado que comprende alcoxilatos de alcohol graso. Dichos alcoxilatos de alcohol graso tienen la fórmula general R-(EO)<sub>x</sub>-(PO)<sub>y</sub>, en la que R puede ser una cadena de alquilo C<sub>8</sub> a C<sub>22</sub> ramificada y la suma de y e y es de al menos 5.

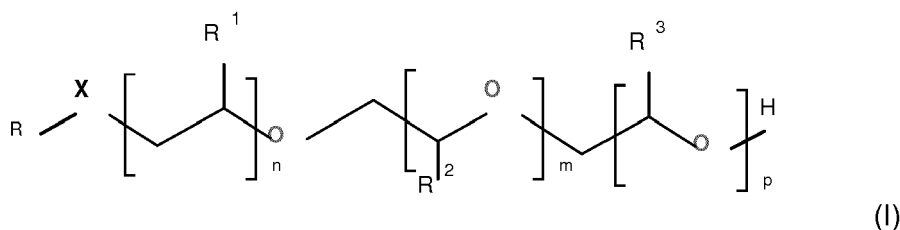
50 El documento US2009/0200234 describe un procedimiento para eliminar la suciedad de una membrana aplicando una disolución de uso de oxígeno activo ácida y posteriormente una disolución de desplazamiento alcalina. La disolución de oxígeno activo ácida comprende un compuesto de peroxígeno y un tensioactivo, que puede ser no iónico, aniónico, catiónico, anfótero, zwitteriónico o una mezcla de los mismos.

55 El documento DE197 26 287 A1 desvela una composición de producto usada en un procedimiento para limpiar tejidos a escala industrial, en la que la composición de producto comprende alcoholes grasos C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados y/o propoxilados, lineales y/o ramificados. El agua residual acumulada durante el procedimiento se trata por medio de una unidad de filtración de membrana.

El documento WO02/46351 A1 trata sobre un agente detergente o de limpieza que contiene un alcohol graso C10-C20 ramificado o no ramificado etoxilado, en el que el grado de etoxilación promedio tiene un valor de desde 5 hasta 20. El agua residual acumulada durante el procedimiento se trata por medio de una unidad de filtración de membrana.

El documento DE 44 45 070 A1 desvela un procedimiento para la eliminación de una biopelícula o la prevención de la formación de lodo sobre superficies de un sistema portador de agua añadiendo al sistema una enzima y un componente de glicol. El componente de glicol tiene la siguiente fórmula:  $R_2(O-R^1)_n-O-R^3$ , en el que n es un número entero menor de 10,  $R^1$  es un residuo alquilo con 2 o 3 átomos de carbono y  $R^2$  y  $R^3$  son en cada caso independientemente entre sí hidrógeno, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo arilo. Por tanto, un objeto de la invención era encontrar tensioactivos no iónicos que no se depositasen sobre las membranas y obstruyesen los poros, al tiempo que tengan una baja espumación y presenten un buen y rápido rendimiento de limpieza en disoluciones acuosas usadas para limpiar membranas.

Se ha encontrado sorprendentemente que los tensioactivos no iónicos alcoxilados representados en la fórmula (I) y que tienen un valor de  $HLB_d$  de desde 9 hasta 12,5 y un grado de ramificación promedio  $\geq 1,5$ , preferentemente  $\geq 2$ , cuando se usan como aditivo para composiciones de limpieza de membrana acuosas, proporcionan resultados excelentes en cuanto al rendimiento de limpieza y la velocidad de limpieza de la membrana y al mismo tiempo tienen una afinidad reducida con la superficie de membrana y un perfil de espumación bajo. Dichos tensioactivos no iónicos tienen la siguiente fórmula (I):



R es una cadena hidrocarbonada C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> lineal o ramificada,

X es O

$R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, o una mezcla de estos y preferentemente n tiene un valor de desde 1 hasta 8, lo más preferentemente n tiene un valor de desde 1 hasta 6.

Preferentemente m tiene un valor de desde 1 hasta 8, lo más preferentemente m tiene un valor de desde 2 hasta 6.

Preferentemente p tiene un valor de desde 0 hasta 8, lo más preferentemente p tiene un valor de desde 1 hasta 6.

Preferentemente, los tensioactivos usados según la invención tienen un valor calculado de  $HLB_d$  de desde 9 hasta 12,5 y un grado de ramificación promedio  $B_s \geq 1,5$ , preferentemente  $B_s \geq 2$ .

#### Grado de ramificación promedio

El grado de ramificación de los alcoholes grasos se define como un número de átomos de carbono en un hidrocarburo alifático (3° átomos de carbono) que están unidos a tres átomos de carbono adicionales, más dos veces un número de átomos de carbono (4° átomos de carbono) que están unidos a cuatro átomos de carbono adicionales.

El grado de ramificación promedio  $B_h$  se calcula como una suma de todos los grados de ramificación de moléculas de hidrocarburo alifático individuales dividido entre un número total de las moléculas de hidrocarburo alifático individuales.

$$B_h = n \cdot C(3^\circ) + 2 \cdot m \cdot C(4^\circ)$$

El grado de ramificación en la cadena de alquilenoxi se define como un número de átomos de carbono (3° átomos de carbono) que están unidos a tres átomos adicionales distintos de hidrógeno, más dos veces un número de átomos de carbono (4° átomos de carbono) que están unidos a cuatro átomos adicionales distintos de hidrógeno. El grado de ramificación promedio  $B_a$  se calcula como una suma de todos los grados de ramificación de moléculas de alquilenoxi individuales dividido entre un número total de las moléculas de alquilenoxi individuales.

$$B_a = p \cdot C(3^\circ) + 2 \cdot q \cdot C(4^\circ)$$

Como definición adicional, un resto amina terciaria ( $NR_3$ ) tiene un grado de ramificación de 1 ( $B_N = 1$ ). El grado de ramificación promedio de los tensioactivos  $B_s$  es la suma del grado de ramificación promedio de la parte de hidrocarburo  $B_h$  y la ramificación resultante de la cantidad de grupos alquilenoxi  $B_a$  y, si está presente, la ramificación del resto amina terciaria  $B_N$ :

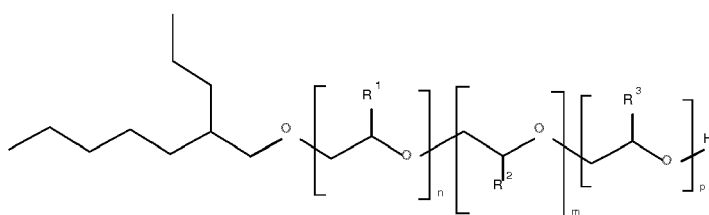
$$B_s = B_h + B_a + B_N$$

El grado de ramificación puede determinarse, por ejemplo, a través del uso de procedimientos de  $^{13}\text{C}$  RMN tales como COSY, DEPT, INADEQUATE, seguido por la cuantificación por medio del uso de reactivos de relajación. También pueden usarse otros procedimientos de RMN y procedimientos de CG-EM.

- 5 Los tensioactivos usados en la presente invención tienen un grado de ramificación promedio  $B_s \geq 1,5$ , preferentemente  $B_s \geq 2$ .

Preferentemente, los tensioactivos no iónicos usados según la invención están etoxilados y/o propoxilados. En una realización de la invención, según la fórmula (I),  $R^1$  es metilo,  $R^2$  es hidrógeno,  $R^3$  es hidrógeno o metilo. En otra realización de la invención, según la fórmula (I),  $R^1$  es hidrógeno,  $R^2$  es metilo,  $R^3$  es hidrógeno o metilo.

- 10 Tensioactivos alcoxilados preferidos usados en la composición de limpieza de membrana se representan en la Figura (II) en incluyen alcoholes grasos etoxilados y propoxilados mezclados con 2-propilheptilo, en los que según la fórmula (I) R es 2-propilheptilo y X es O

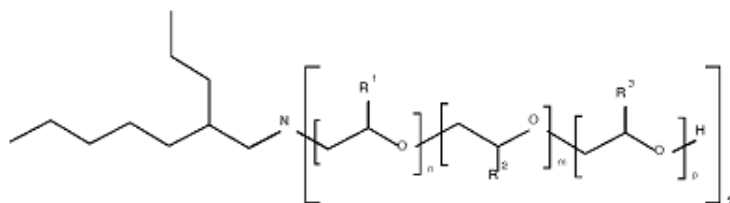


(II)

- Preferentemente, n tiene un valor de desde 1 hasta 6.  
 15 Preferentemente, m tiene un valor de desde 1 hasta 6.  
 Preferentemente, p tiene un valor de desde 0 hasta 6, lo más preferentemente p tiene un valor de desde 1 hasta 6.

Los tensioactivos alcoxilados preferidos adicionalmente usados en la composición de limpieza de membrana incluyen alcoxilatos de alcohol graso ramificado, en los que el tensioactivo tiene la siguiente fórmula

Fórmula (III)



- 20 en la que según la fórmula (I) R es 2-propilheptilo y X es N.

Preferentemente, n tiene un valor de desde 1 hasta 6.  
 Preferentemente, m tiene un valor de desde 1 hasta 6.  
 Preferentemente, p tiene un valor de desde 0 hasta 6, lo más preferentemente p tiene un valor de desde 1 hasta 6.

- 25 Los tensioactivos alcoxilados preferidos adicionalmente usados en la composición de limpieza de membrana incluyen alcoxilatos de alcohol graso ramificado según la fórmula (I), en la que

- R es una cadena de alquilo ramificada que tiene 13 átomos de carbono,
- X es O.

- 30 Tal como se conoce en la técnica, el HLB calculado de un tensioactivo es una medida del grado en el que es hidrófilo o lipófilo, tal como se determina a través de la ecuación de Griffin (W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, 311 (1950); 5, 249 (1954) – véase también H. Mollet y col. "Formulation Technology", 1ª ed. Wiley-VCH Verlags GmbH, Weinheim 2001, páginas 70-73):

$$HLB = 20 * \left( 1 - \frac{M_{hidrofoba}}{M_{total}} \right)$$

en el que  $M_{hidrofoba}$  es el peso molecular promedio de la parte hidrófoba y  $M_{total}$  es el peso molecular promedio total de la molécula de tensioactivo. Como tal, el valor de HLB calculado es esencialmente una aproximación para la relación de grupos etilenoxi hidrófilos con respecto al grupo alquilo y/o arilo hidrófobo en el tensioactivo. La ecuación de Griffin es originariamente solo válida para etoxilatos y no para alcoxilatos. Como los grupos propilenoxi en un tensioactivo no iónico no son ni puramente hidrófobos ni puramente hidrófilos, se definió el  $HLB_d$  de los alcoxilatos como sigue:

$$HLB_d = 20 * \left( 1 - \frac{M_{hidrofoba}^d}{M_{total}} \right)$$

en el que  $M_{hidrofoba}^d$  es el peso molecular promedio de la cadena de alquilo más la mitad del peso molecular promedio de los grupos propilenoxi y  $M_{total}$  es el peso molecular promedio total de la molécula de tensioactivo.

10 El tensioactivo usado en la presente invención tiene un  $HLB_d$  calculado de desde 9 hasta 12,5.

Los alcoxilatos de alcohol se sintetizaron tal como se describe en el documento EP1675811, los alcoxilatos de intervalo estrecho según la descripción en el documento US 2005/0215452 A1, los alcoxilatos de amina según la descripción en el documento US 2011/0177945 A1.

15 Los etoxilatos de tridecilo se fabricaron según el documento EP1675811. Se etoxiló alcohol tridecílico (Isotridecanol N de BASF SE, resultante del proceso oxo de dodeceno, que resulta de la trimerización de buteno) en condiciones alcalinas (KOH) para dar los etoxilatos correspondientes. Estos etoxilatos de tridecilo tienen un perfil medioambiental excelente (véase Kaluza, U. y K. Taeger. 1996. Einfluss der chemischen Struktur auf ökotoxikologische Eigenschaften von Alkanol-Etoxilaten (Efecto de la estructura química sobre las propiedades ecotoxicológicas de etoxilatos de alcano). Tenside Surfactants Detergents, 33, 46-51.)

20 Los etoxilatos de 2-propilheptanol se fabricaron de manera correspondiente, consistiendo la calidad técnica usada de 2-propilheptanol en del 70 al 99% en peso de 2-propilheptanol y del 1 al 30% en peso de 2-propil-4-metilhexanol y/o 2-propil-5-metilhexanol. El tensioactivo a base de 2-propilheptilamina se fabricó a partir del 2-propilheptanol descrito anteriormente.

25 Los tensioactivos alcoxilados preferidos usados en composiciones de limpieza de membrana incluyen alcoholes grasos etoxilados y propoxilados mezclados con 2-propilheptilo, en los que el número de sustituyentes de óxido de etileno tiene un valor promedio de 6 y el número de sustituyentes de óxido de propileno tiene un valor promedio de 1 o 5. En otra realización de la presente invención, el tensioactivo no iónico ramificado usado como aditivo para composiciones de limpieza de membrana tiene un valor de  $HLB_d$  de desde 10 hasta 12,5 y es un tridecanol ramificado etoxilado que comprende entre 5 y 7 grupos óxido de etileno.

30 En una realización preferida, la concentración de tensioactivos según la invención en la composición de limpieza de membrana usada es de 100 ppm al 10% en peso, preferentemente de 1000 ppm al 5% en peso.

35 Las composiciones de limpieza de membrana acuosas pueden contener compuestos adicionales tales como tensioactivos iónicos seleccionados del grupo que consiste en tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros, zwitteriónicos y/o mezclas de los mismos, presentes en la composición a una concentración del 0% al 20% en peso, preferentemente desde el 3% en peso hasta el 15% en peso, incluso más preferentemente desde el 5% en peso hasta el 12% en peso.

Compuestos adicionales que pueden estar presentes en la composición de limpieza de membrana son desinfectantes, ácidos, bases, adyuvantes, agentes quelantes, enzimas, estabilizadores enzimáticos, biocidas, hidrótopos, espesantes, agentes oxidantes, agentes reductores.

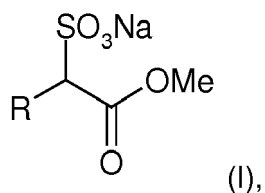
#### 40 Tensioactivos iónicos

Ejemplos de tensioactivos aniónicos son: carboxilatos, sulfonatos, ésteres metílicos de ácido sulfograso, sulfatos, fosfatos. Ejemplos de tensioactivos catiónicos son: compuestos de amonio cuaternario. Ejemplos de tensioactivos zwitteriónicos son: betainas u óxidos de amina.

45 Un "carboxilato" es un compuesto, que comprende al menos un grupo carboxilato en la molécula. Ejemplos de carboxilatos, que pueden usarse según la presente invención, son jabones tales como estearatos, oleatos, cocoatos de metales alcalinos o de amonio y etercarboxilatos.

Un "sulfonato" es un compuesto, que comprende al menos un grupo sulfonato en la molécula. Ejemplos de sulfonatos, que pueden usarse según la invención, son sulfonatos de alquilbenceno, sulfonatos de alquilo, aceites sulfonados, sulfonatos de olefina, sulfonatos aromáticos.

50 Un "éster metílico de ácido sulfograso" es un compuesto, que tiene la siguiente fórmula general (I):



en la que R tiene de 6 a 20 átomos de C; preferentemente de 10 a 18 y de manera particularmente preferente de 14 a 16 átomos de C.

Un "sulfato" es un compuesto, que comprende al menos un grupo  $\text{SO}_4$  en la molécula. Ejemplos de sulfatos, que pueden usarse según la presente invención, son sulfatos de alcohol de ácido graso tales como sulfato de alcohol cocograso (CAS 97375-27-4), otros sulfatos de alcohol, etersulfatos de alcohol cocograso, otros etersulfatos de alcohol.

Un "fosfato" es un compuesto, que comprende al menos un grupo  $\text{PO}_4$ . Ejemplos de fosfatos, que pueden usarse según la presente invención, son eterfosfatos de alquilo, fosfatos, fosfatos de mono- y dialquilo.

Cuando se produce la composición química de la presente invención, los tensioactivos aniónicos se añaden preferentemente como sales. Sales aceptables son, por ejemplo, sales de metales alcalinos, tales como sales de sodio, de potasio y de litio, y sales de amonio, tales como sales de mono(hidroxietil)amonio, de di(hidroxietil)amonio y de tri(hidroxietil)amonio.

Un grupo de los tensioactivos catiónicos son los compuestos de amonio cuaternario. Un "compuesto de amonio cuaternario" es un compuesto, que comprende al menos un grupo  $\text{R}_4\text{N}^+$  por molécula. Ejemplos de contraiones, que son útiles en los compuestos de amonio cuaternario, son halógenos, metosulfatos, sulfatos y carbonatos de coco grasos, sebáceos grasos o cetil/oleiltrimetilamonio.

Tensioactivos catiónicos particularmente adecuados son esterquats, especialmente mono-, di- y trialcanolaminas, esterificadas mediante ácidos carbónicos  $\text{C}_8\text{-C}_{22}$  y cuaternizados posteriormente con agentes alquilantes, imidazolinioquats, especialmente sales de 1-alkuilimidazolinio.

Una betaína es un tensioactivo, que comprende al menos una unidad catiónica y al menos una aniónica por molécula. Un ejemplo de una betaína, que puede usarse según la invención, es cocamidopropilbetaína. Un óxido de amina es un tensioactivo, que comprende al menos una unidad N-O, un ejemplo de un óxido de amina es un óxido de alquildimetilamina.

## 25 **Adyuvantes**

Los biocidas pueden ser: agentes de oxidación, halógenos tales como cloro y yodo y sustancias, que los liberan, alcoholes tales como etanol, 1-propanol y 2-propanol, aldehídos, tales como formaldehído, glutaraldehído, glioxal, fenoles, óxido de etileno, clorhexidina y metilsulfato de mecetronio. La ventaja de usar biocidas es que difícilmente pueden crecer gérmenes patógenos. Los gérmenes patógenos pueden ser: bacterias, esporas, hongos y virus.

Los ácidos son compuestos que pueden usarse ventajosamente para disolver o que pueden evitar la incrustación. Ejemplos no limitantes de ácidos son ácido fórmico, ácido acético, ácido cítrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácidos sulfónicos, como ácido metanosulfónico.

Las bases son compuestos, que son útiles para ajustar un intervalo de pH preferente para agentes complejantes. Ejemplos de bases, que pueden usarse según la presente invención, son: NaOH, KOH y aminoetanol. Los agentes

reductores son compuestos, que son útiles para eliminar residuos de los agentes oxidantes, un ejemplo es hidrosulfito de sodio.

Como adyuvante inorgánico, los siguientes son especialmente útiles:

- aluminosilicatos cristalinos y amorfos que tienen propiedades de intercambio iónico, tales como zeolitas: diferentes tipos de zeolitas son útiles, especialmente aquellas de tipo A, X, B, P, MAP y HS en su modificación Na o en modificaciones en las que Na está sustituido parcialmente por otros cationes tales como Li, K, Ca, Mg o amonio;
- silicatos cristalinos, tales como disilicatos y filosilicatos, por ejemplo  $\delta$ - y  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Los silicatos pueden usarse como sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio, se prefieren los silicatos de Na, de Li y de Mg;
- silicatos amorfos, tales como metasilicato de sodio y disilicato amorfo;
- carbonatos e hidrogenocarbonatos: estos pueden usarse como sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio. Se prefieren los carbonatos de Na, de Li y de Mg y el carbonato de hidrógeno, especialmente carbonato de sodio y/o hidrogenocarbonato de sodio;
- polifosfatos, tales como trifosfato de pentasodio, tripolifosfato de sodio;
- fosfonatos,

Útiles como coadyuvantes oligoméricos y poliméricos son:

Ácidos carbónicos oligoméricos y poliméricos, tales como homopolímeros de ácido acrílico y ácido aspártico, ácido oligomaleico, copolímeros de ácido maleico y ácido acrílico, ácido metacrílico u olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, por ejemplo isobuteno u  $\alpha$ -olefinas de cadena larga, alquil éter C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, éster de ácido (met)acrílico de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y estireno. Se prefieren los homopolímeros de ácido acrílico y los copolímeros de ácido acrílico con ácido maleico. Los ácidos carbónicos oligoméricos y poliméricos se usan preferentemente como ácidos o como sales de sodio.

Los agentes quelantes son compuestos, que pueden unirse a cationes. Pueden usarse para reducir la dureza del agua y para quelar metales pesados. Ejemplos de agentes quelantes son: NTA, EDTA, MGDA, DTPA, DTPMP, IDS, HEDP,  $\beta$ -ADA, GLDA, ácido cítrico, ácido oxodisuccínico y ácido butanotetracarbónico. La ventaja del uso de estos compuestos radica en el hecho de que muchos compuestos, que sirven como, son más activos en agua blanda. Además de eso, puede reducirse o incluso evitarse la incrustación.

Enzimas útiles son, por ejemplo, proteasas, lipasas, amilasas, celulasas, mananasas, oxidasas y peroxidasas, polisacaridasas.

Los hidrótopos son compuestos que potencian la solubilidad del tensioactivo/los tensioactivos en la composición química. Un ejemplo es: sulfonato de cumeno.

Los espesantes son compuestos, que potencian la viscosidad de la composición química. Ejemplos no limitantes de espesantes son: poliacrilatos y poliacrilatos modificados hidrofóticamente, poliuretanos, gomas xantana, bentonitas. La ventaja del uso de espesantes es que los líquidos que tienen una mayor viscosidad tiene un mayor tiempo de residencia en la superficie que debe tratarse en los casos en los que esta superficie esté inclinada o sea incluso vertical. Esto conduce a un tiempo de interacción aumentado.

#### Membranas

Materiales de membrana típicos son polisulfona, polietersulfona, poliamida, poliacrilonitrilo, poli(difluoruro de vinilideno), poliimida.

La membrana está compuesta de un polímero seleccionado del grupo que consiste en un poliéster, polisulfona, policarbonato, polipropileno, poliamida (PA) y polietersulfona (PES). Las poliolefinas, tales como polipropileno, pueden ser polímeros formados a partir de al menos un monómero de olefina o a partir de al menos un monómero de olefina y un monómero maleico. Ejemplos de poliolefinas son polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), polipropileno orientado biaxialmente (BOPP), polibutadieno, politetrafluoroetileno (Teflon-PTFE), polietileno clorado y copolímero de isopropileno-anhídrido maleico.

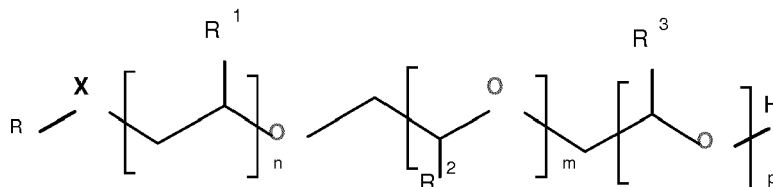
Las poliamidas pueden ser polímeros formados a partir de al menos un monómero que tiene un grupo amida o uno amino así como un grupo carboxilo o a partir de al menos un monómero que tiene dos grupos amino y al menos un monómero que tiene dos grupos carboxilo. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo amida es caprolactama. Un ejemplo de una diamina es 1,6-diaminohexano. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido adípico, ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 1,4-naftalenodicarboxílico. Ejemplos de poliamidas son polihexametilenadipamida y policaprolactama. Los poliésteres pueden ser polímeros formados a partir de al menos un monómero que tiene un hidroxilo así como un grupo carboxilo o a partir de al menos un monómero que tiene dos grupos hidroxilo y al menos un monómero que tiene dos grupos carboxilo o un grupo lactona. Un ejemplo de un monómero que tiene un hidroxilo así como un grupo carboxilo es ácido adípico. Un ejemplo de un diol es etilenglicol. Un ejemplo de un monómero que tiene un grupo lactona es caprolactona. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido 1,4-naftalenodicarboxílico. Un ejemplo de un poliéster es poli(tereftalato de etileno) (PET). Se considera que las denominadas resinas alquídicas también pertenecen a los polímeros de poliéster. Ejemplos de policarbonatos son poli(carbonatos aromáticos) y poli(carbonatos alifáticos). Los poli(carbonatos alifáticos) pueden formarse a partir de dióxido de carbono y al menos un epóxido. Ejemplos de polímeros a base de sulfona son poliarilsulfona, polietersulfona (PES), polifenilsulfona (PPS) y polisulfona (PSF). La polisulfona (PSF) es un polímero formado a partir de 4,4-diclorodifenilsulfona y bisfenol A.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para eliminar suciedad de una membrana. Un procedimiento típico para limpiar membranas consiste en las siguientes etapas: (Hydranautics Technical Service Bulletin octubre de 2011 TSB107.21)

Prelavado con agua  
Circulación con disolución de limpieza  
Remojo  
Bombeo con alto flujo  
Drenaje

El procedimiento inventivo comprende las etapas de

- i) prelavar la membrana con agua,
- ii) hacer circular sobre la membrana una composición de limpieza de membrana acuosa que comprende un tensioactivo no iónico, en el que el tensioactivo tiene un valor de  $HLB_d$  de desde 9 hasta 12,5 y un grado de ramificación promedio  $B_s \geq 1,5$  y en el que el tensioactivo tiene la siguiente fórmula:



(I),

en la que

- R es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada  $C_8$ - $C_{18}$ ,
- X es O,
- $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, o una mezcla de los mismos,
- n tiene un valor de desde 1 hasta 8,
- m tiene un valor de desde 1 hasta 8,
- p tiene un valor de desde 0 hasta 8

- iii) remojar la membrana con la composición de limpieza de membrana,
- iv) opcionalmente bombear con alto flujo
- v) drenar la composición de limpieza de membrana.

Todo el procedimiento puede repetirse con diversas disoluciones de limpieza, dependiendo de la incrustación, preferentemente dos veces y hasta cinco veces. Cada limpieza dura hasta 12 horas, dependiendo de la cantidad y el tipo de incrustación.

#### Ejemplos:

##### Preparación de películas delgadas de poliamida (capa de PA)

Materiales portadores de óxido de silicio planos recién limpiados (obleas de silicio 15 x 20 mm, GESIM, Alemania o cristales de QCM-D recubiertos con  $SiO_2$ , Q-sense, Suecia) o portaobjetos de vidrio (24 x 24 mm, Menzel-Gläser, Braunschweig, Alemania) se oxidaron en una mezcla de disolución de amoníaco acuosa (Acros Organics, Geel, Bélgica) y peróxido de hidrógeno (Merck, Darmstadt, Alemania) antes de someterse a hidrofobización con hexametildisilazano (ABCR, Karlsruhe, Alemania). Posteriormente se inmovilizaron películas delgadas de poliamida aplicando recubrimiento por centrifugación a partir de disoluciones de PA-12 (VESTAMID® L2101 F, Evonik Industries, Alemania). Disoluciones del 0,2% de VESTAMID se disolvieron en hexafluoroisopropanol (Fluka, Alemania) y posteriormente se recubrieron por centrifugación a 4000 rpm durante 30 s (RC 5 Suess Microtec, Garching, Alemania). Las películas delgadas de poliamida mostraron un grosor de  $25 \pm 2$  nm (elipsometría, SE 400, Sentech, Berlín, Alemania).

##### Preparación de película delgada de poli(etersulfona) (capa de PES)

Materiales portadores de óxido de silicio planos recién limpiados (obleas de silicio 15 x 20 mm, GESIM, Alemania o cristales de QCM-D recubiertos con  $SiO_2$ , Q-sense, Suecia) o portaobjetos de vidrio (24 x 24 mm, Menzel-Gläser, Braunschweig, Alemania) se oxidaron en una mezcla de disolución de amoníaco acuosa (Acros Organics, Geel, Bélgica) y peróxido de hidrógeno (Merck, Darmstadt, Alemania) antes de someterse a hidrofobización con hexametildisilazano (ABCR, Karlsruhe, Alemania). Posteriormente se inmovilizaron películas delgadas de polietersulfona aplicando recubrimiento por centrifugación a partir de disoluciones de PES (Ultrason PES tipo E 6020 P, BASF SE, Alemania). Disoluciones del 0,3% de Ultrason PES se disolvieron en diclorometano (Acros Organics, Alemania) y posteriormente se recubrieron por centrifugación a 4000 rpm durante 30 s (RC 5 Suess Microtec, Garching, Alemania). Las películas delgadas de capas de Ultrason mostraron un grosor de  $30 \pm 2$  nm (elipsometría, SE 400, Sentech, Berlín, Alemania).

##### Adsorción de tensioactivo (agente de limpieza) mediante microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

La adsorción de tensioactivos sobre películas delgadas de poli(amida) y poli(etersulfona) se analizó a temperatura constante (23°C) usando QCM-E4 (Q-Sense AB, Gotemburgo, Suecia). Los cristales de QCM recubiertos con polímero se hincharon en agua desionizada para conseguir un nivel inicial estable y posteriormente se incubaron con



diferentes tensioactivos disueltos en agua desionizada (activos al 0,025%). Se evaluó la estabilidad/desorción de la capa de un solo componente resultante aclarando con agua desionizada. Se usaron desplazamientos de frecuencia y disipación inducidos mediante los componentes adsorbidos/desorbidos para determinar cambios en la concentración de superficie de los tensioactivos.

#### 5 Preparación de capas de incrustación de BSA/alginato/ácido húmico (marino) (PA)

Se generaron capas de incrustación cubriendo directamente el sustrato de película delgada de PA preparado sobre materiales portadores de óxido de silicio con una disolución del 0,25% de alginato (AG; viscosidad media, Sigma-Aldrich), 200 ppm de albúmina sérica bovina (BSA; Sigma-Aldrich) y 20 ppm de ácido húmico (HA; Sigma-Aldrich). Tras 10 min de adsorción, se eliminó el líquido en exceso inclinando cuidadosamente las obleas seguido de una etapa de secado posterior a 60°C durante 5 min. Las capas de incrustación molecular se estabilizaron sumergiéndolas en una disolución de CaCl<sub>2</sub> concentrada (Merck) (8% [p/v]) durante 10 s seguido de una etapa de secado adicional a temperatura ambiente. Tras aclarar con MilliQ, este tipo de capas se usó para todos los experimentos de limpieza posteriores. Antes de los experimentos de limpieza, todas las capas de incrustación molecular se sumergieron en MilliQ durante 1 min y se secaron a temperatura ambiente. El grosor de capa resultante se analizó mediante elipsometría.

#### Preparación de capas de incrustación de lactoalbúmina/caseína (leche) (PES)

Se prepararon capas de incrustación sumergiendo sustratos de película delgada de PES en un volumen en exceso de  $\alpha$ -lactoalbúmina al 0,1% [p/p] (LA, Sigma-Aldrich) y caseína al 1% (CA, soluble en álcali, Merck) disuelto en MilliQ. Se retiraron los sustratos y la adsorción de la capa líquida que quedaba en la parte superior se realizó a 60°C durante 2 min. Después de eso, el líquido en exceso se desechó y los sustratos se secaron a 60°C durante 30 min. Para estabilizar las capas, los sustratos secados se sumergieron en una disolución de CaCl<sub>2</sub> concentrada (8% [p/p]) durante 10 s seguido de una etapa de secado adicional a temperatura ambiente. Este tipo de capas se usó para todos los experimentos de limpieza posteriores. Antes de los experimentos de limpieza, todas las capas de incrustación molecular se sumergieron en agua dureza (16°dH, pH 8) durante 1 min y se secaron a temperatura ambiente. El grosor de capa resultante se analizó mediante elipsometría.

#### Evaluación de la eficacia de limpieza

Se sometieron a prueba condiciones de limpieza (pH alcalino) y agentes (tensioactivos) seleccionados para determinar su potencial para disminuir el grosor de las capas de incrustación de múltiples componentes. A menos que se indique lo contrario, todas las sustancias se disolvieron en agua desionizada (pH 12) con una concentración activa del 0,025% para la limpieza de capas de BSA/AG/HA sobre superficies de PA. Para limpiar las capas de LA/CA (proteínas de la leche) sobre superficies de PES se usó una concentración activa del 0,025% a pH 8 en agua dura (16°dH). Las capas de modelo de bioincrustación se sumergieron en disoluciones acuosas que contenían los agentes seleccionados durante 10 min a temperatura ambiente seguido de aclarado en agua desionizada y secado a temperatura ambiente. El grosor de capa restante se determinó mediante elipsometría. La eficacia de limpieza se calculó según la fórmula eficacia de limpieza =  $[1 - (\text{grosor de capa restante} / \text{grosor de capa inicial})] \times 100\%$ .

#### Determinación del grosor de capa mediante elipsometría

Se determinó el grosor de capa usando un elipsómetro de microenfoque Sentech SE-400 de Sentech Instruments GmbH, Alemania con una longitud de onda de  $\lambda = 632,8$  nm. El ángulo de incidencia se fijó a 65°, 70° y 75°. Para mediciones de grosor adicionales se aplicó un modelo multicapa para calcular el grosor de las capas de incrustación y las películas delgadas de poliamida subyacentes. Los índices de refracción eran:  $n_{(\text{Si})} = 3,858$ ;  $n_{(\text{SiO}_2)} = 1,4571$ ;  $n_{(\text{poliamida o polietersulfona})} = 1,50$  y  $n_{(\text{capa de incrustación})} = 1,47$ . Todos los datos se presentan como valores medios.

## **2. Capas de incrustación bacterianas**

#### Cepa bacteriana y condiciones de crecimiento

Para generar capas de incrustación bacterianas, en este estudio se usó la bacteria marina *Cobetia marina* (DSMZ4741). La cepa se adquirió de la colección de cultivos DSMZ, Alemania. Se usó Sea Sal Peptone (SSP, todos los componentes adquiridos de Sigma-Aldrich) (sal marina 20 g; peptona 18 g; agua desionizada 1,000 ml, pH 7,8) como medio de crecimiento. La reserva de cultivo se mantuvo en cultivos inclinados de Sea Sal Peptone Agar (SSPA, todos los componentes adquiridos de Sigma-Aldrich) (sal marina 20 g; peptona 18 g; agar 30 g; agua desionizada 1,000 ml, pH 7,8). Antes de los experimentos, se hizo crecer el cultivo en el medio SSP en un agitador rotatorio a 180 rpm a 28°C durante 20-22 h con el fin de obtener células en la fase logarítmica.

#### Preparación de capas de incrustación bacterianas

Los sustratos de película delgada de poliamida preparados sobre portaobjetos de vidrio se acondicionaron durante 24 h en agua marina artificial (sal marina 20 g; agua desionizada 1,000 ml, pH 7,8) antes de transferirse a las suspensiones de células bacterianas. Se preparó una suspensión bacteriana que se había hecho crecer recientemente (fase logarítmica) con una absorbancia de 0,2 a una longitud de onda de 600 nm (DU 800, Beckman

Coulter, Krefeld, Alemania). Los portaobjetos duplicados acondicionados (cuatro para cada ensayo) se pusieron en compartimentos individuales de placas Petri cuadradas y se añadieron 5 ml de la suspensión bacteriana sumergiendo de este modo completamente los portaobjetos. Las placas se pusieron en una incubadora a 28°C en un agitador rotatorio (90 rpm). Tras 1 h de incubación, los portaobjetos se transfirieron a nuevas placas Petri cuadradas que contenían 5 ml de medio SSP nuevo. Las placas se incubaron durante otras 4 h a 28°C en un agitador rotatorio (90 rpm) para que las bacterias fijadas proliferasen en la superficie de los portaobjetos. Al final de la incubación, los portaobjetos se aclararon suavemente en agua de mar artificial para eliminar cualquier célula no adherente.

#### Experimentos de limpieza con capas de incrustación bacterianas

De manera similar a los experimentos que usaban las capas de incrustación molecular de múltiples componentes, se sometieron a prueba condiciones de limpieza (pH 12) y agentes seleccionados para determinar su capacidad para eliminar células bacterianas y matriz de EPS. Adicionalmente se evaluó el potencial de limpieza de la proteasa subtilisina (subtilisina A tipo VIII de *Bacillus licheniformis*, 12 U/mg, Sigma-Aldrich) y sal de sodio del ácido metilglucínodiacético (Trilon<sup>®</sup> M líquido, BASF SE) aplicada sola o en combinación con el tensioactivo 2-propilheptanol, 6 EO, 1 PO (Lutensol<sup>®</sup> XL 60, BASF SE). Para ello, la enzima (100 µg/ml) y/o agente quelante (concentración activa del 0,2%) y/o el tensioactivo (concentración activa del 0,025%) se disolvieron en tampón NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 10 mM (Sigma-Aldrich, pH 8,1). Las capas de incrustación bacterianas se sumergieron en la disolución de limpieza particular durante 10 min a temperatura ambiente seguido de aclarado en agua desionizada. Después de esto, se fijaron inmediatamente.

#### Fijación y tinción

Para la microscopía/espectroscopía de fluorescencia y microscopía de fuerza atómica, se fijaron capas de incrustación bacterianas transfiriendo los respectivos portaobjetos a placas de Petri cuadradas que contenían paraformaldehído al 4% (Sigma-Aldrich). Tras la incubación durante 15 min, se aclararon las capas con agua desionizada y se secaron mediante nitrógeno.

Para la tinción por fluorescencia, se colocaron los portaobjetos en cámaras de incubación personalizadas con el fin de evitar la tinción trasera. Para teñir la matriz de EPS, se añadió concanavalina A conjugada con Alexa 488 (Molecular Probes, distribuido por Invitrogen, Países Bajos) disuelta en tampón bicarbonato de sodio 0,1 M (Sigma-Aldrich) (pH 8,3) durante 1 h en la oscuridad (25 µg/cm<sup>2</sup>). Tras la incubación, se retiró la disolución y se lavaron las muestras con solución salina tamponada con fosfato (PBS, Sigma-Aldrich) dos veces. Para la tinción de células bacterianas, se aplicó disolución DAPI (disuelta en PBS) a muestras teñidas con concanavalina A durante 5 min en la oscuridad (25 µg/cm<sup>2</sup>). Tras la eliminación de la disolución, se lavaron las capas con agua desionizada dos veces. Se extrajeron las muestras de las cámaras de incubación y se secaron mediante nitrógeno.

Para la microscopía electrónica de barrido, se realizó un procedimiento de fijación alternativo para permitir una visualización de EPS optimizada. Por tanto, se lavaron las muestras en PBS y se fijaron en tampón cacodilato 0,1 M pH 7,3 que contenía paraformaldehído al 2%, glutaraldehído al 2% y rojo de rutenio al 0,2% durante 1 h a temperatura ambiente. El aclarado durante 30 min en tampón cacodilato 0,1 M que contenía sacarosa al 7,5% y rojo de rutenio al 0,1% fue seguido de fijación posterior en tampón cacodilato 0,1 M que contenía tetróxido de osmio al 1% y rojo de rutenio al 0,05% (todos los reactivos Sigma, Alemania; OsO<sub>4</sub> de Roth, Alemania). A continuación, se lavaron las muestras en agua desionizada y se secaron al punto crítico (BAL-TEC CPD 030, Bal-Tec, Liechtenstein), se pulverizaron con oro (Sputtercoater, BAL-TEC) y se visualizaron usando el microscopio electrónico de barrido FEI XL 30.

#### Análisis morfológico de capas de incrustación bacterianas

Tras la fijación, se analizó mediante microscopía la morfología de las capas de incrustación bacterianas. Las muestras teñidas de manera fluorescente se evaluaron mediante microscopía de fluorescencia (DMIRE2, Leica, Bensheim, Alemania) usando un objetivo de aceite 100x. De ese modo, se monitorizó la fluorescencia DAPI con una longitud de onda de excitación de 360 nm y una longitud de onda de emisión de 460 nm, mientras que para la concanavalina A conjugada con Alexa 488, se usó una longitud de onda de excitación de 492 nm y una longitud de onda de emisión de 520 nm. Ambas imágenes se combinaron para generar una imagen superpuesta.

Para el análisis de la morfología de la capa de incrustación bacteriana a una mayor resolución, se usaron microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realizó una formación de imágenes AFM en muestras secadas al aire usando un instrumento JPK Nanowizard AFM (JPK Instruments, Alemania) montado sobre un microscopio óptico invertido Axiovert Observer D.1 (Zeiss, Alemania). Los soportes AFM usados tenían una constante elástica nominal de 60 mN/m (SNL, Bruker). Las ganancias de realimentación se optimizaron para obtener la mejor resolución de las topografías. Las topografías se registraron a una tasa lineal de 1,5 Hz en modo de contacto de fuerza constante, manteniendo una fuerza de contacto de »200 pN durante toda la medición. Las mediciones de SEM se realizaron en muestras recubiertas con oro utilizando un microscopio electrónico XL 30 ESEM (FEI, Países Bajos) en modo de alto vacío aplicando un voltaje de 5-10 kV.

Cuantificación de la eficacia de limpieza mediante espectroscopía de fluorescencia

5 Se colocaron las muestras teñidas de manera fluorescente en un soporte de portaobjetos hecho a medida. Se midió la fluorescencia de DAPI y concanavalina A conjugada con Alexa 488 en un lector de placas (lector de placas de múltiples pocillos SPECTRO-Fluor de TECAN GENios, Magellan software, Crailsheim, Alemania) con el modo superior usando tres flashes. El procedimiento del lector de placas se programó para imitar las placas de fondo plano de 6 pocillos, dando como resultado de ese modo un número total de 16 puntos de medición por cada portaobjetos. El número promedio de estos puntos se usó para determinar la biomasa bacteriana relativa y la matriz de EPS unida a la superficie tras la retirada del blanco. Como blanco se usó un portaobjetos de poliamida, que se había expuesto a las mismas condiciones, pero en ausencia de bacterias. Para la evaluación de la eficacia de limpieza, la intensidad de fluorescencia de las muestras particulares se comparó con la de portaobjetos sin tratar, representando de ese modo la biopelícula depositada originariamente.

Determinación del ángulo de contacto dinámico

15 El ángulo de contacto dinámico se midió con un instrumento de medición de alta velocidad basado en vídeo para la determinación del ángulo de contacto del tipo OCAH 200 de la empresa Dataphysics Instruments 5 GmbH, Raiffeisenstr. 34, Fildersstadt, en el portaobjetos de vidrio recubierto por centrifugación.

Los tensioactivos según la invención enumerados en las tablas 1 a 6 se usan en una disolución acuosa a una concentración de 0,2 g/l.

20 El ángulo de contacto se determina de manera constante (60 veces por segundo) a 23°C durante 10 segundos tras la aplicación. En estas condiciones, el ángulo de contacto de agua sin tensioactivo añadido permanece a aproximadamente 65°. El ángulo de contacto en PA de las disoluciones acuosas de los etoxilatos de tridecilo ramificados cae hasta de 10° a 33°. El ángulo de contacto en PES de las disoluciones acuosas de los etoxilatos de tridecilo ramificados cae hasta de 17° a 37°. Se prefiere un ángulo de contacto tras 10 segundos inferior a 30°.

Tabla 1. Comportamiento de adsorción/desorción y rendimiento de limpieza de etoxilatos de alcohol C<sub>13</sub> ramificados en poliamida

N.º	Alcohol de partida	Grupo de cabeza	Capa de tensioactivo tras		Rendimiento de limpieza [%]	M <sub>w</sub> total promedio	M <sub>w</sub> promedio del hidrófobo	HLB <sub>d</sub>	Ramificación promedio B <sub>s</sub>
			4. Etapa de adsorción [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. Etapa de desorción [ng/cm <sup>2</sup> ]					
1	C <sub>13</sub> -OH ramificado	3 EO	645,0	149,1	2,8	332	200	8,0	2,2
2	C <sub>13</sub> -OH ramificado	5 EO	390,7	120,6	60,0	420	200	10,5	2,2
3	C <sub>13</sub> -OH ramificado	6 EO	365,7	57,9	65,0	464	200	11,4	2,2
4	C <sub>13</sub> -OH ramificado	7 EO	364,8	91,2	50,9	508	200	12,1	2,2
5	C <sub>13</sub> -OH ramificado	9 EO	350,8	73,2	13,3	552	200	12,8	2,2
6	C <sub>13</sub> -OH ramificado	12 EO	271,6	15,4	5,5	728	200	14,5	2,2

Tabla 2. Comportamiento de adsorción/desorción y rendimiento de limpieza de etoxilatos de alcohol C<sub>13</sub> ramificados en polietersulfona

N.º	Alcohol de partida	Grupo de cabeza	Capa de tensioactivo tras		Rendimiento de limpieza [%]	M <sub>w</sub> total promedio	M <sub>w</sub> promedio del hidrófobo	HLB <sub>d</sub>	Ramificación promedio B <sub>s</sub>
			4. Etapa de adsorción [ng/cm²]	4. Etapa de desorción [ng/cm²]					
7	C <sub>13</sub> -OH ramificado	3 EO	593,9	138,5	81,4	332	200	8,0	2,2
8	C <sub>13</sub> -OH ramificado	5 EO	494,4	184,3	87,2	420	200	10,5	2,2
9	C <sub>13</sub> -OH ramificado	6 EO	441,8	138,5	99,0	464	200	11,4	2,2
10	C <sub>13</sub> -OH ramificado	7 EO	306,7	54,7	95,8	508	200	12,1	2,2
11	C <sub>13</sub> -OH ramificado	9 EO	297,0	61,0	72,6	552	200	12,8	2,2
12	C <sub>13</sub> -OH ramificado	12 EO	267,0	44,3	69,3	728	200	14,5	2,2

Tabla 3. Comportamiento de adsorción/desorción y rendimiento de limpieza de alcoxilatos de 2-propilheptanol en poliamida

	Alcohol de partida	Composición del grupo de cabeza	Capa de tensioactivo tras		Rendimiento de limpieza [%]	M <sub>w</sub> total promedio	M <sub>w</sub> promedio del hidrófobos	HLB <sub>d</sub>	Ramificación promedio B <sub>s</sub>	
13	2- Propilheptanol	3 EO	471,6	4. Etapa de adsorción [ng/cm <sup>2</sup> ]	176,3	10,6	290	158	9,1	2
14	2- Propilheptanol	4 EO, 1 PO	521,9		36,3	99,5	392	216	10,5	2
15	2- Propilheptanol	4 EO, 1 PO (intervalo estrecho)	917,1		77,0	65,3	392	216	10,5	2
16	2- Propilheptanol	5 EO, 1 PO	283,3		8,3	89,5	436	216	11,4	2
17	2- Propilheptanol	5 EO, 1 PO (intervalo estrecho)	367,1		73,0	58,6	436	216	11,4	2
18	2- Propilheptanol	6 EO, 1 PO	287,7		57,8	94,7	480	216	12,4	2
19	2- Propilheptanol	7 EO, 1 PO	259,8		50,3	-3,6	524	216	12,9	2
20	2- Propilheptanol	8 EO, 1 PO	258,0		58,7	10,0	568	216	13,4	2
21	2- Propilheptanol	9 EO, 1 PO	257,6		68,6	-5,7	612	216	13,9	2
22	2- Propilheptanol	6 EO	136,8		16,5	-1,9	422	158	12,5	1

Tabla 4. Comportamiento de adsorción/desorción y rendimiento de limpieza de alcoxiatos de 2-propilheptanol en polietersulfona

N.º	Alcohol de partida	Composición del grupo de cabeza	Capa de tensioactivo tras		Rendimiento de limpieza [%]	M <sub>W</sub> promedio	M <sub>W</sub> promedio del hidrófobos	HLB <sub>d</sub>	Ramificación promedio B <sub>s</sub>
23	2-Propilheptanol	3 EO		4. Etapa de desorción [ng/cm <sup>2</sup> ]		290	158	9,1	2
24	2-Propilheptanol	4 EO, 1 PO	428,6	105,9	58,4	392	216	10,5	2
25	2-Propilheptanol	4 EO, 1 PO (intervalo estrecho)	424,1	32,5	88,3	392	216	10,5	2
26	2-Propilheptanol	5 EO, 1 PO	281,0	62,6	54,5	436	216	11,4	2
27	2-Propilheptanol	5 EO, 1 PO (intervalo estrecho)	397,9	56,4	69,3	436	216	11,4	2
28	2-Propilheptanol	6 EO, 1 PO	247,8	70,7	72,0	480	216	12,4	2
29	2-Propilheptanol	7 EO, 1 PO	177,7	1,9	25,4	524	216	12,9	2
30	2-Propilheptanol	8 EO, 1 PO	183,0	58,7	11,0	568	216	13,4	2
31	2-Propilheptanol	9 EO, 1 PO	164,0	15,3	14,6	612	216	13,9	2
32	2-Propilheptanol	6 EO	169,5	4,2	16,0	422	158	12,5	1

Tabla 5. Comportamiento de adsorción/desorción y rendimiento de limpieza de diversos alcoxiatos en poliamida

N.º	Material de partida	Componentes del grupo de cabeza	Capa de tensioactivo tras		Rendimiento de limpieza [%]	M <sub>w</sub> total promedio	M <sub>w</sub> promedio del hidrófobo	HLB <sub>d</sub>	Ramificación promedio B <sub>s</sub>
33	iso-octilfenol	9,5 EO	4. Etapa de adsorción [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. Etapa de desorción [ng/cm <sup>2</sup> ]	-6,0	624	206	13,4	
34	C <sub>13</sub> -OH ramificado	8 EO, 2 PO	269,0	20,5	51,0	668	258	12,3	4,2
35	2-Propilheptanol	8 EO, 5 PO	447,0	31,5	75,0	800	448	8,8	
35	2-Propilheptilamina	10 EO	108,3	36,5	19,3	597	157	14,7	2
36	C <sub>10</sub> -OH ramificado	6 EO, 1 PO	331,7	37,1	88,4	480	187	12,2	4
37	C <sub>13</sub> -OH ramificado	6 EO, 1 PO	301,5	45,6	100,6	522	229	11,2	3,2
38	2-Propilheptanol	6 EO, 5 PO	513,0	45,6	88,8	712	303	11,5	6
39	C <sub>10</sub> C <sub>16</sub> -OH lineal	6 EO, 2 PO	330,6	79,8	66,1	580	258	11,1	2
40	2-Propilheptilamina	5 EO	279,3	120,8	99,4	377	157	11,7	2
41	alquilbenceno lineal	sal de sodio de sulfonato	311,2	124,3	1,3				
42	C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -OH lineal	7 EO	342,6	152,8	4,2	508	200	12,1	0
43	2-Propilheptilamina	7 EO	358,0	158,5	32,7	465	157	13,2	2
44	C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -OH lineal	5 EO, 4 PO	471,6	176,3	26,0	652	316	10,3	4
45	C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -OH predominantemente lineal	7 EO	411,5	278,2	31,9	522	214	11,8	0,5
46	C <sub>18</sub> -OH lineal	9 EO	400,1	362,0	-14,5	652	256	12,1	0
47	C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -OH predominantemente lineal	5 EO, 2 BuO	1316,7	1037,4	0,0	578	286	10,1	2,5



Tabla 6. Comportamiento de adsorción/desorción y rendimiento de limpieza de diversos alcoxiatos en polietersulfona

N.º	Material de partida	Componentes del grupo de cabeza	Capa de tensioactivo tras		Rendimiento de limpieza [%]	M <sub>W</sub> total promedio	M <sub>W</sub> promedio hidrófobos	HLB <sub>d</sub>	Ramificación promedio B <sub>s</sub>
			4. Etapa de adsorción [ng/cm <sup>2</sup> ]	4. Etapa de desorción [ng/cm <sup>2</sup> ]					
48	C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -OH lineal	7 EO	244,9	2,3	12,5	508	200	12,1	0
49	iso-octilfenol	9,5 EO	211,3	19,9	22,0	624	206	13,4	
50	2-Propilheptilamina	5 EO	199,5	22,8	62,8	377	157	11,7	2
51	C <sub>10</sub> C <sub>16</sub> -OH lineal	6 EO, 2 PO	323,8	35,1	61,4	580	258	11,1	2
52	2-Propilheptanol	6 EO, 5 PO	703,7	47,6	47,0	712	303	11,5	6
53	2-Propilheptilamina	10 EO	62,7	47,6	43,9	597	157	14,7	2
54	C <sub>13</sub> -OH ramificado	8 EO, 2 PO	275,0	51,3	45,3	668	258	12,3	4,25
55	C <sub>10</sub> -OH ramificado	6 EO, 1 PO	262,5	62,7	55,5	480	187	12,2	4
56	C <sub>13</sub> -OH ramificado	6 EO, 1 PO	325,5	65,0	81,3	522	229	11,2	3,2
57	alquilbenceno lineal	sal de sodio de sulfonato	194,9	72,6	3,0				
58	C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -OH predominantemente lineal	7 EO	315,3	87,0	19,0	522	214	11,8	0,5
59	2-Propilheptilamina	7 EO	212,0	100,3	54,2	465	157	13,2	2
60	C <sub>12</sub> C <sub>14</sub> -OH lineal	5 EO, 4 PO	386,1	103,4	70,0	652	316	10,3	4
61	C <sub>13</sub> C <sub>15</sub> -OH predominantemente lineal	5 EO, 2 BuO	491,3	280,4		578	286	10,1	2,5
62	C <sub>18</sub> -OH lineal	9 EO	374,5	305,5	19,9	652	256	12,1	0

**Tabla 7: Rendimiento de limpieza [%] de diversos alcoxilatos en poliamida tras sumergir 5, 10 y 30 minutos**

N.º	Producto	5 min	10 min	30 min
63	Sal de sodio de sulfonato de alquilbenceno lineal	-2,5	1,3	0,5
64	2-Propilheptanol, 6 EO, 5 PO	-1,0	88,8	93,4
65	C <sub>13</sub> -OH ramificado, 7 EO	0,6	50,9	94,7
66	2-Propilheptanol, 4 EO, 1 PO	3,3	65,3	93,8
67	2-Propilheptanol, 6 EO, 1 PO	49,9	94,7	94,1
68	2-Propilheptanol, 3 EO	3,3	10,6	9,0
69	2-Propilheptanol, 6 EO	-4,0	-1,9	66,0

**Tabla 8 Ángulo de contacto de etoxilatos de tridecilo ramificados a 0,1 s, 1 s y 10 s en PES**

Tiempo [s]	Agua	3 EO	5 EO	6 EO	7 EO	9 EO	12 EO
0,1	65,4°	59,2°	53,4°	49,5°	45,0°	55,0°	49,6°
1,0	65,4°	52,9°	40,9°	37,2°	34,8°	48,8°	44,9°
10,0	65,3°	32,7°	21,0°	17,9°	17,9°	36,4°	33,8°

**Tabla 9 Ángulo de contacto de etoxilatos de tridecilo ramificados a 0,1 s, 1 s y 10 s en PA**

Tiempo [s]	Agua	3 EO	5 EO	6 EO	7 EO	9 EO	12 EO
0,1	65,5	59,2	53,4	50,0	48,2	50,6	51,0
1,0	65,4	52,9	40,9	30,5	32,3	35,3	42,7
10,0	65,3	32,7	21,0	10,4	10,5	18,1	31,3

**Tabla 10: Rendimiento de limpieza de diversos componentes en una capa de incrustación bacteriana en PA**

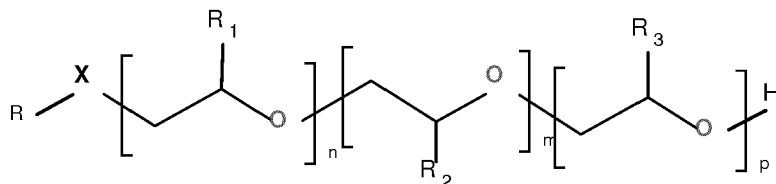
Componente (0,025%, pH 12)	Rendimiento de limpieza [%]	
	Células (DAPI)	Matriz (concanavalina A)
2-Propilheptanol, 6 EO	25,1	0,2
Sal de sodio de sulfonato alquilbenceno lineal	35,9	10,8
2-Propilheptanol, 6 EO, 5 PO	52,8	15,2
2-Propilheptanol, 6 EO, 1 PO	51,7	9,6
Sal de sodio de ácido metilglicinodiacético	73,5	42,5

**Tabla 11: Rendimiento de limpieza de diversas mezclas en una capa de incrustación bacteriana en PA**

Compuesto	Mezcla	Rendimiento de limpieza [%]	
		Células (DAPI)	Matriz (concanavalina A)
Tampón pH 8,1	A	17,1	16,5
2-Propilheptanol, 6 EO, 1 PO	B	31,8	16,5
Sal de sodio de ácido metilglicinodiacético	C	47,7	42,5
Subtilisina	D	17,8	10,5
2-Propilheptanol, 6 EO, 1 PO y subtilisina	E	44,2	31,2
Sal de sodio de ácido metilglicinodiacético y subtilisina	F	45,1	40,4
2-Propilheptanol, 6 EO, 1 PO y sal de sodio de ácido metilglicinodiacético	G	58,4	31,9
2-Propilheptanol, 6 EO, 1 PO y sal de sodio de ácido metilglicinodiacético y subtilisina	H	74,8	70,6

## REIVINDICACIONES

1. El uso de un tensioactivo no iónico alcoxilado como aditivo para una composición acuosa de limpieza de membrana, en el que el tensioactivo tiene un valor de HLB<sub>d</sub> de desde 9 hasta 12,5 y un grado promedio de ramificación B<sub>s</sub> ≥ 1,5 y en el que cuando X es O, el tensioactivo tiene la siguiente fórmula:

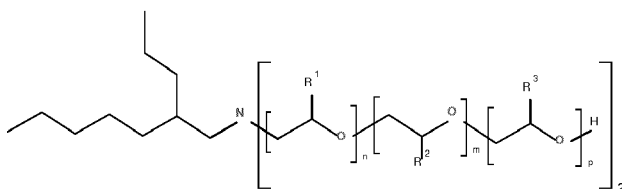


(I),

en la que

- R es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>,
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, o una mezcla de estos,
- n tiene un valor de desde 1 hasta 8,
- m tiene un valor de desde 1 hasta 8, y
- p tiene un valor de desde 0 hasta 8;

o en la que cuando X es N, el tensioactivo tiene la siguiente fórmula



(II),

en la que

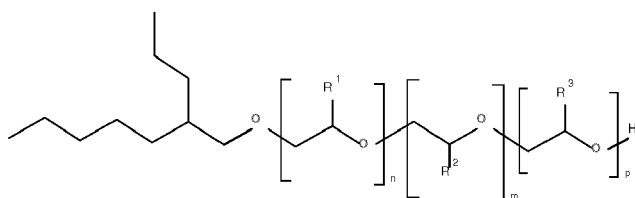
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, o una mezcla de estos,
- n tiene un valor de desde 1 hasta 8,
- m tiene un valor de desde 1 hasta 8, y
- p tiene un valor de desde 0 hasta 8.

2. El uso del tensioactivo no iónico alcoxilado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grado promedio de ramificación B<sub>s</sub> es ≥ 2.

3. El uso del tensioactivo no iónico alcoxilado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R<sup>1</sup> es metilo, R<sup>2</sup> es hidrógeno, R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo.

4. El uso del tensioactivo no iónico alcoxilado de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R<sup>1</sup> es hidrógeno, R<sup>2</sup> es metilo, R<sup>3</sup> es hidrógeno o metilo.

5. El uso del tensioactivo no iónico alcoxilado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el tensioactivo tiene la siguiente fórmula:



(II)

6. El uso del tensioactivo no iónico alcoxilado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que

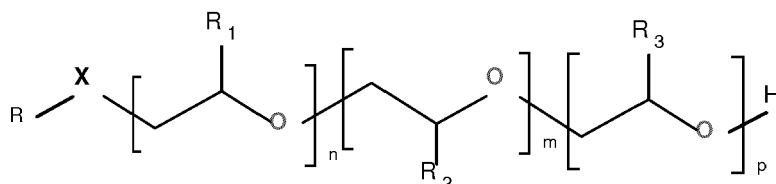
- R es una cadena de alquilo ramificada que tiene 13 átomos de carbono,
- X es O.

7. El uso del tensioactivo no iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la concentración de tensioactivos en la composición de limpieza de membrana usada es de 100 ppm al 10% en peso.

8. El uso del tensioactivo no iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el material de membrana es polietersulfona, poliamida, polisulfona o poli(difluoruro de vinilideno).

9. Un procedimiento para eliminar suciedad de una membrana, que comprende las etapas de

- 5 i) prelavado la membrana con agua,  
ii) hacer circular sobre la membrana una composición acuosa de limpieza de membrana que comprende un tensioactivo no iónico, en el que el tensioactivo tiene un valor de HLB<sub>d</sub> de desde 9 hasta 12,5 y un grado promedio de ramificación B<sub>s</sub> ≥ 1,5 y en el que cuando X es O, el tensioactivo tiene la siguiente fórmula:

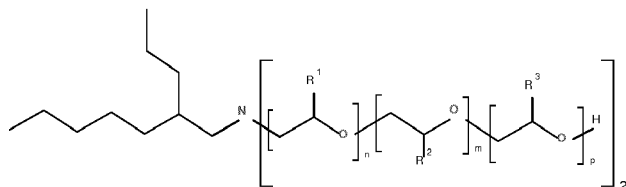


(I),

en la que

- 10 - R es una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>,  
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, o una mezcla de estos,  
- n tiene un valor de desde 1 hasta 8,  
- m tiene un valor de desde 1 hasta 8, y  
15 - p tiene un valor de desde 0 hasta 8,

o en la que cuando X es N, el tensioactivo tiene la siguiente fórmula



(III),

en la que

- 20 - R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> son independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, o una mezcla de estos,  
- n tiene un valor de desde 1 hasta 8,  
- m tiene un valor de desde 1 hasta 8, y  
- p tiene un valor de desde 0 hasta 8,

- 25 iii) remojar la membrana con la composición de limpieza de membrana,  
iv) opcionalmente bombear con alto flujo  
v) drenar la composición de limpieza de membrana.

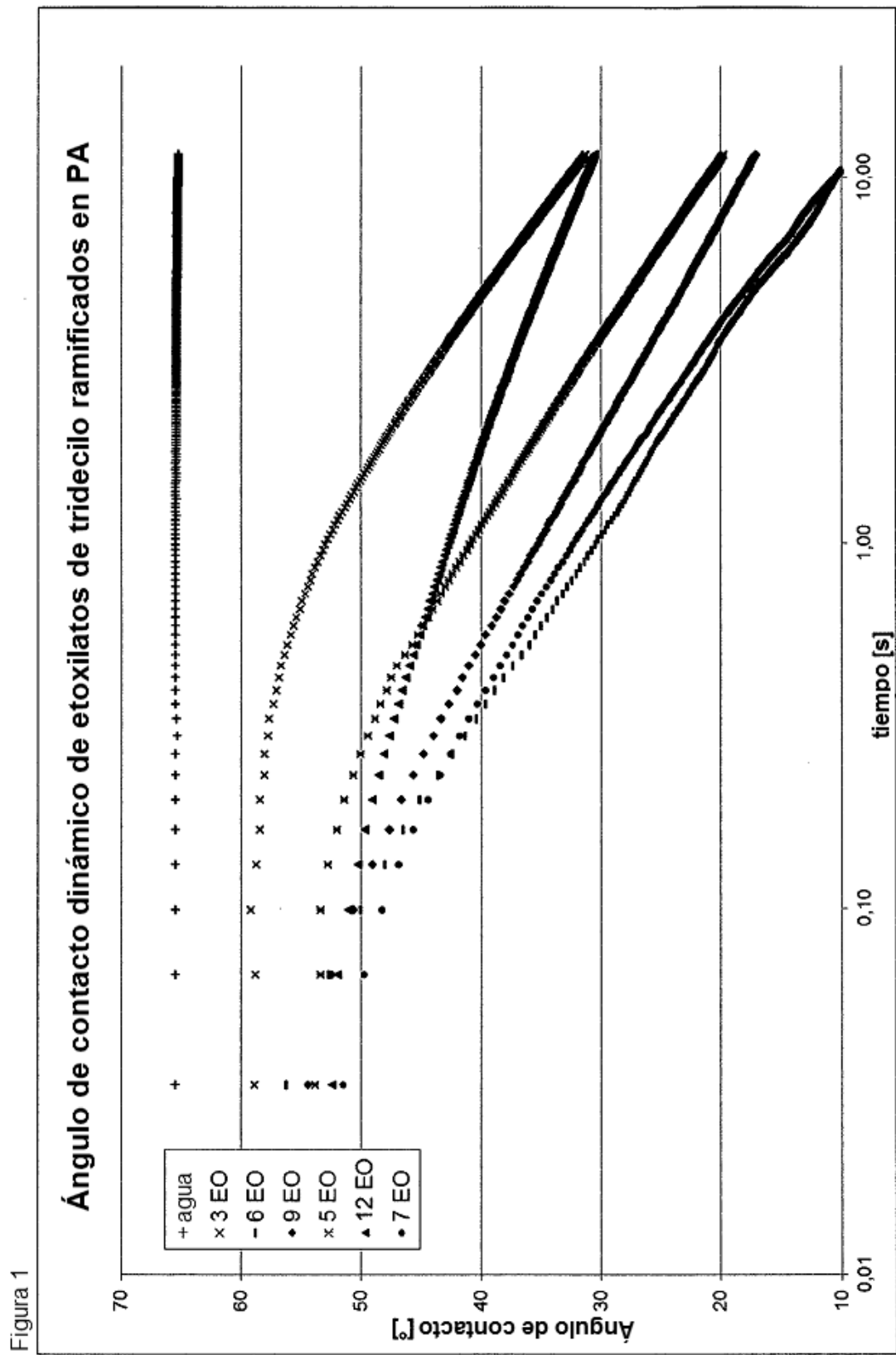
10. El uso del tensioactivo no iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en una composición de limpieza que tiene un pH de 8 a 14.

30 11. El uso del tensioactivo no iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en una composición de limpieza que tiene un pH de 0 a 5.

12. El uso del tensioactivo no iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en una composición de limpieza que contiene agentes quelantes y/o adyuvantes y/o coadyuvantes y/o enzimas.

13. El uso del tensioactivo no iónico de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el agente quelante es sal de sodio de ácido metilglicinodiacético y/o sal de sodio de ácido glutámico-ácido diacético.

35 14. El uso del tensioactivo no iónico de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en una composición de limpieza que contiene polifosfatos y/o fosfonatos.



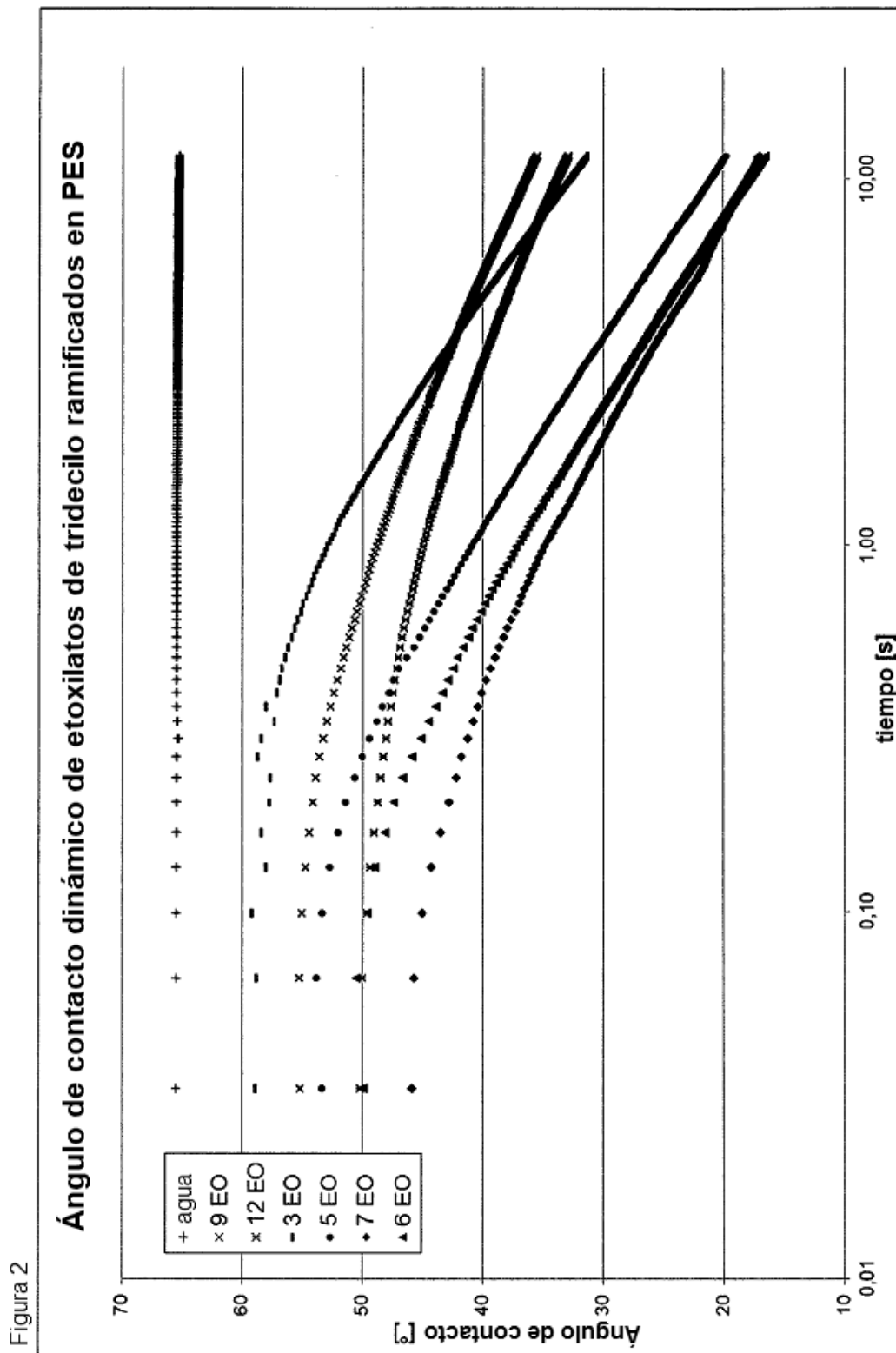


Figura 3

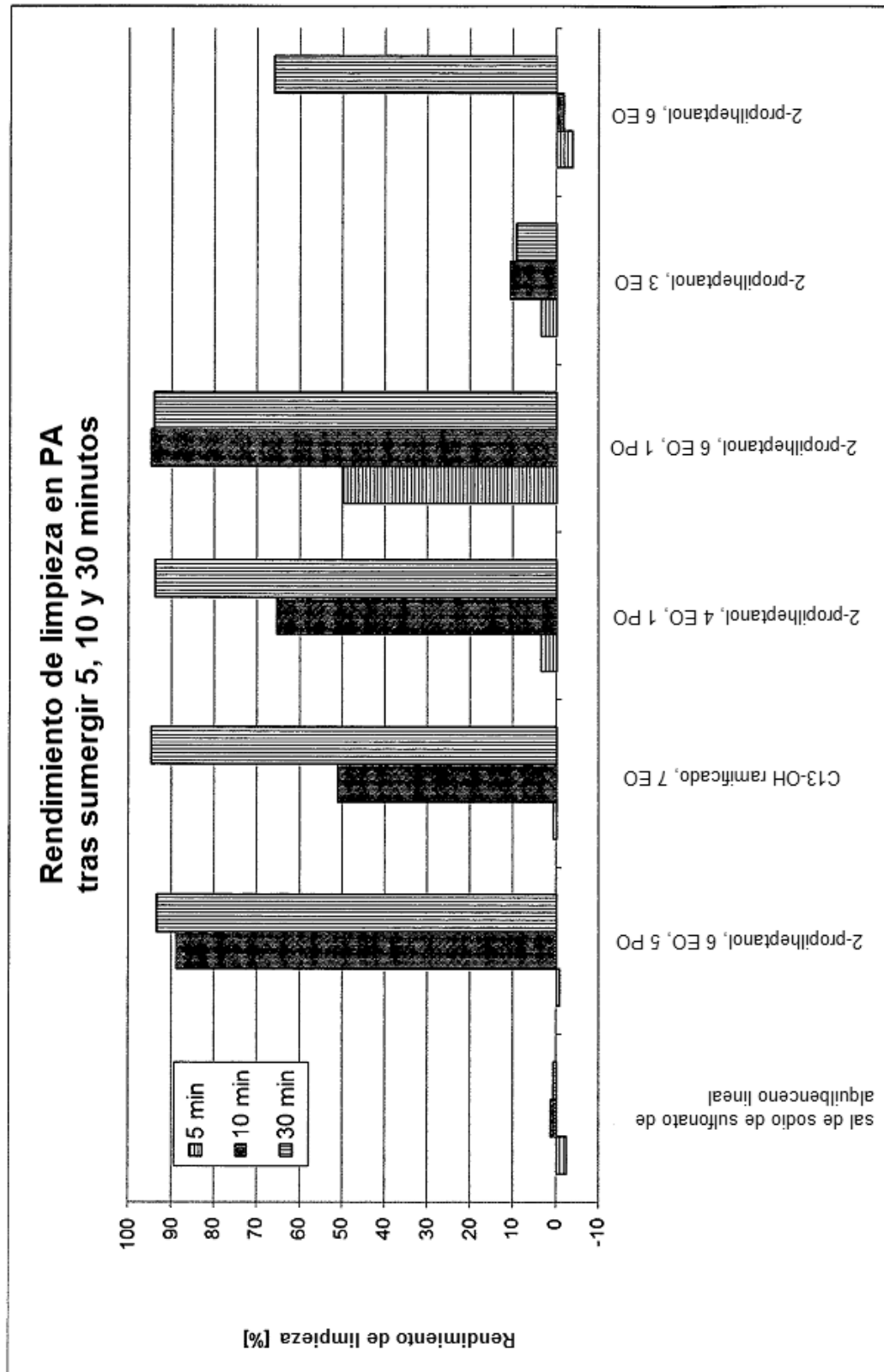




Figura 4

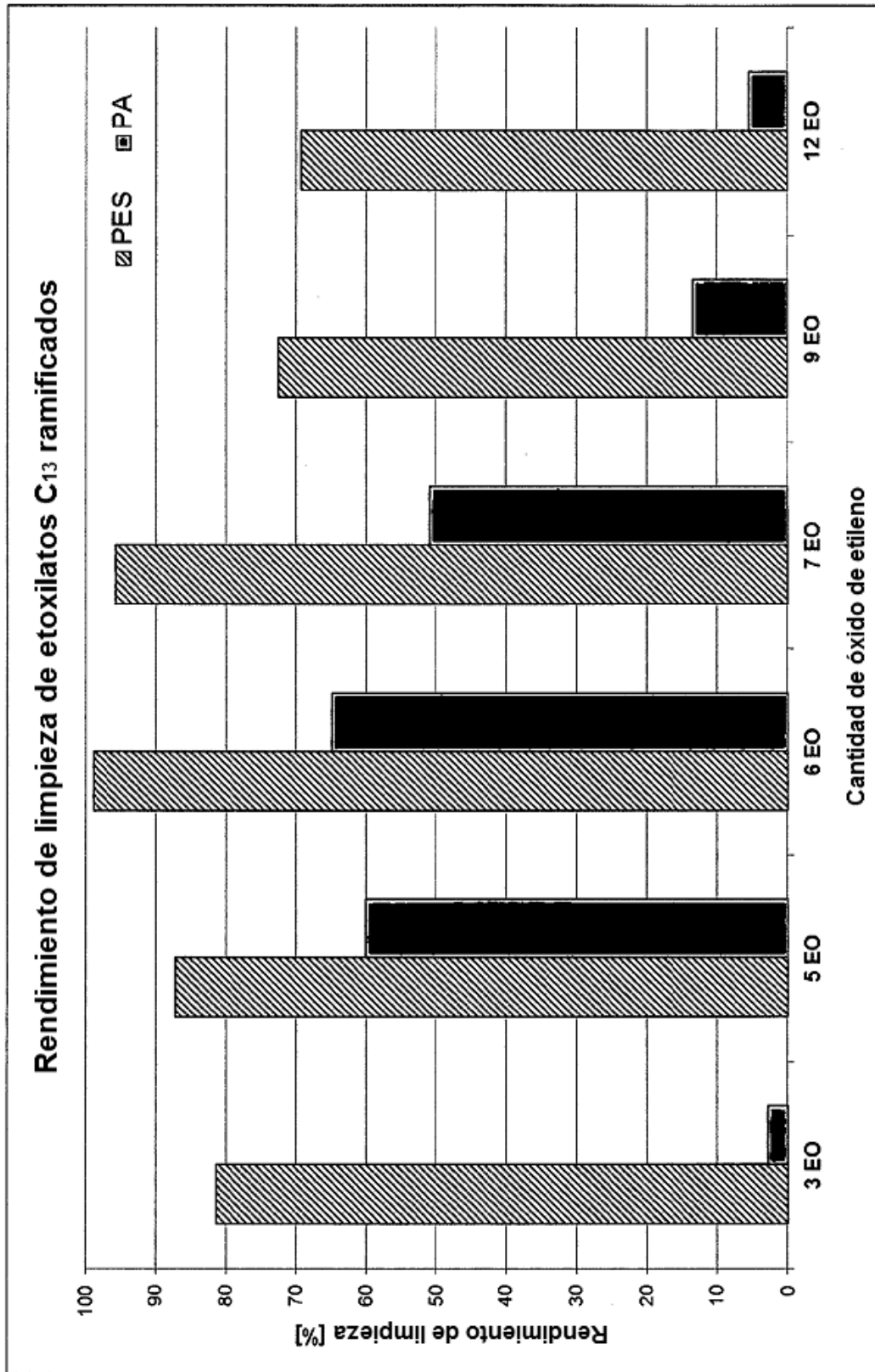
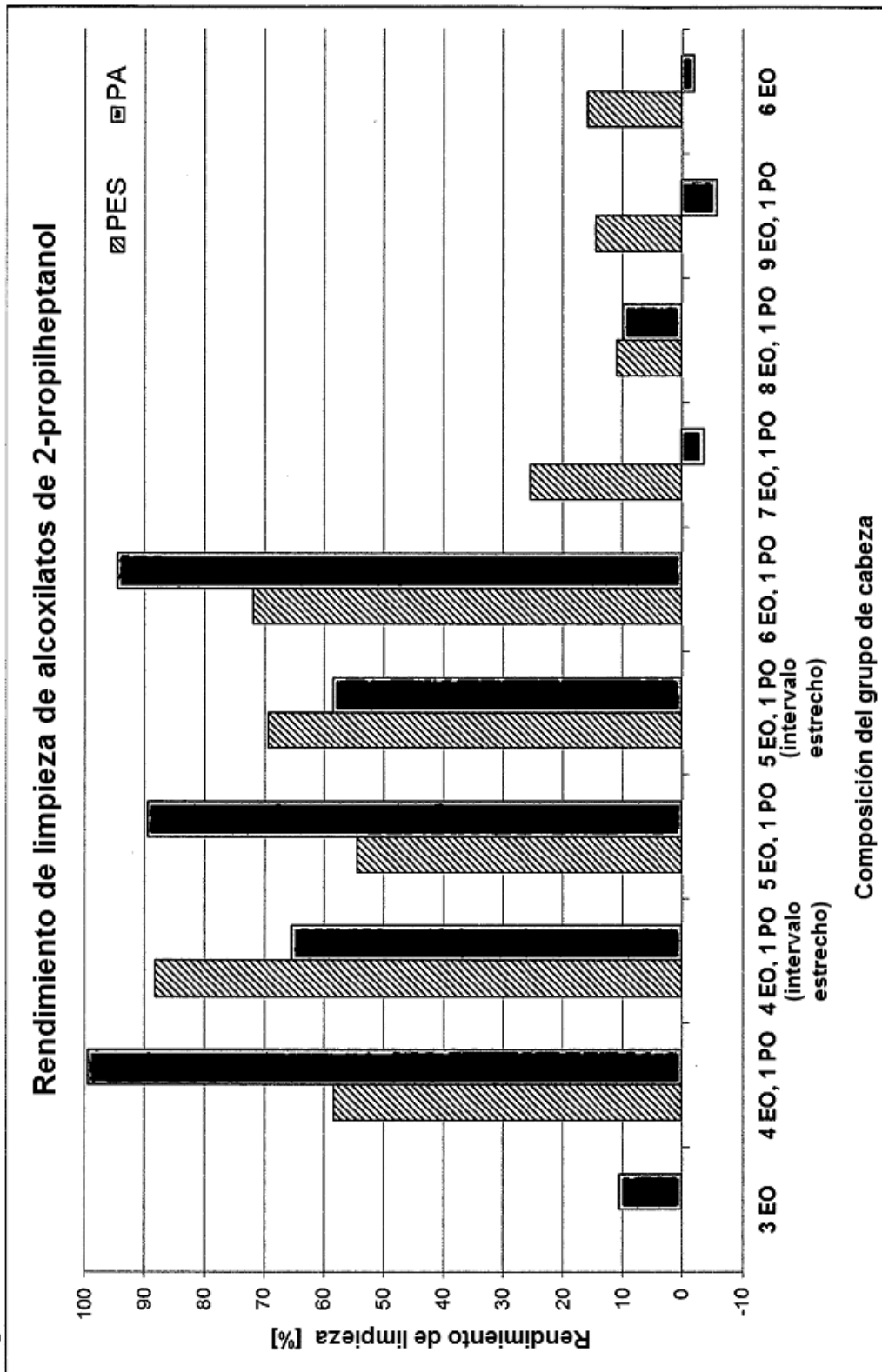


Figura 5



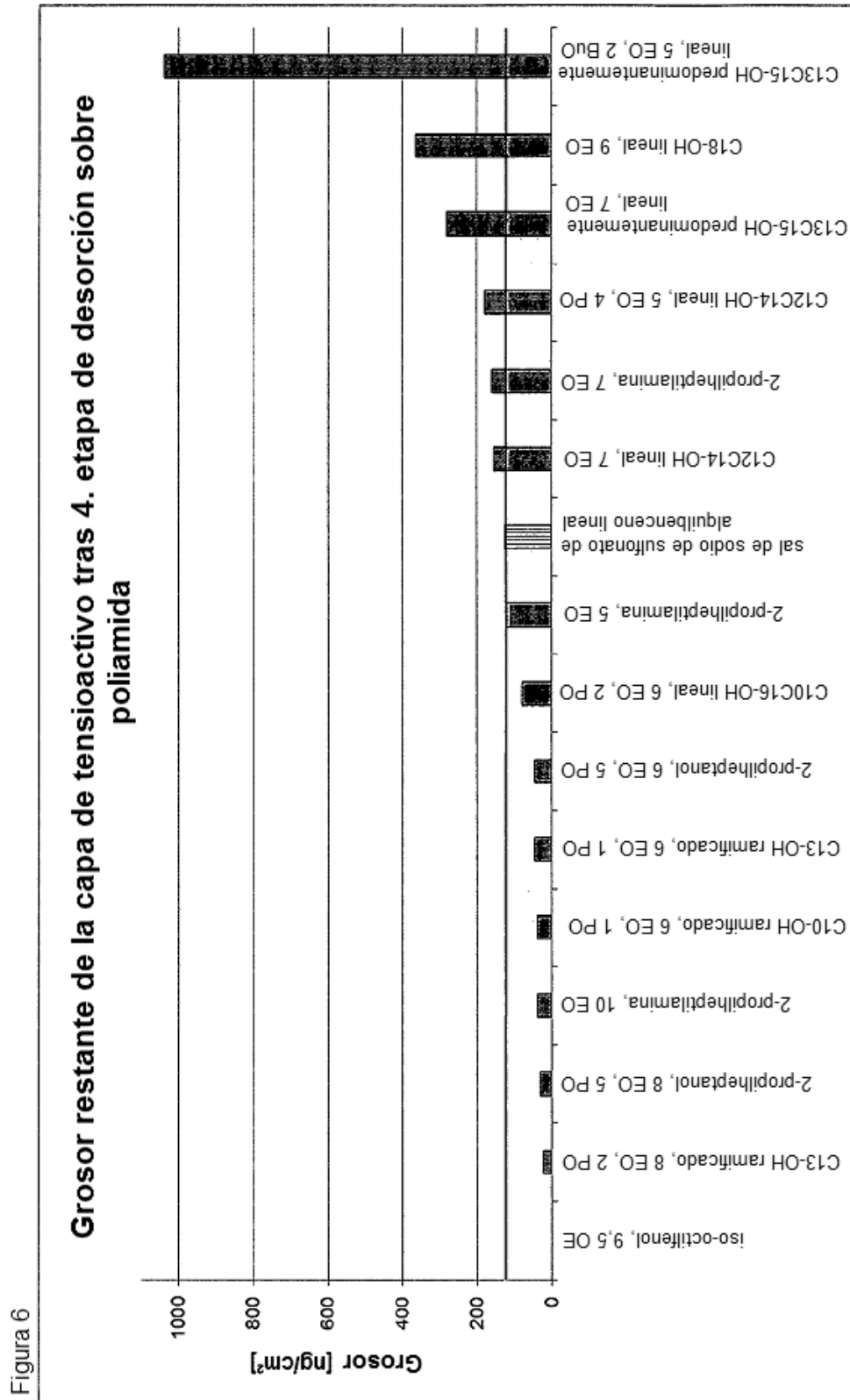


Figura 6

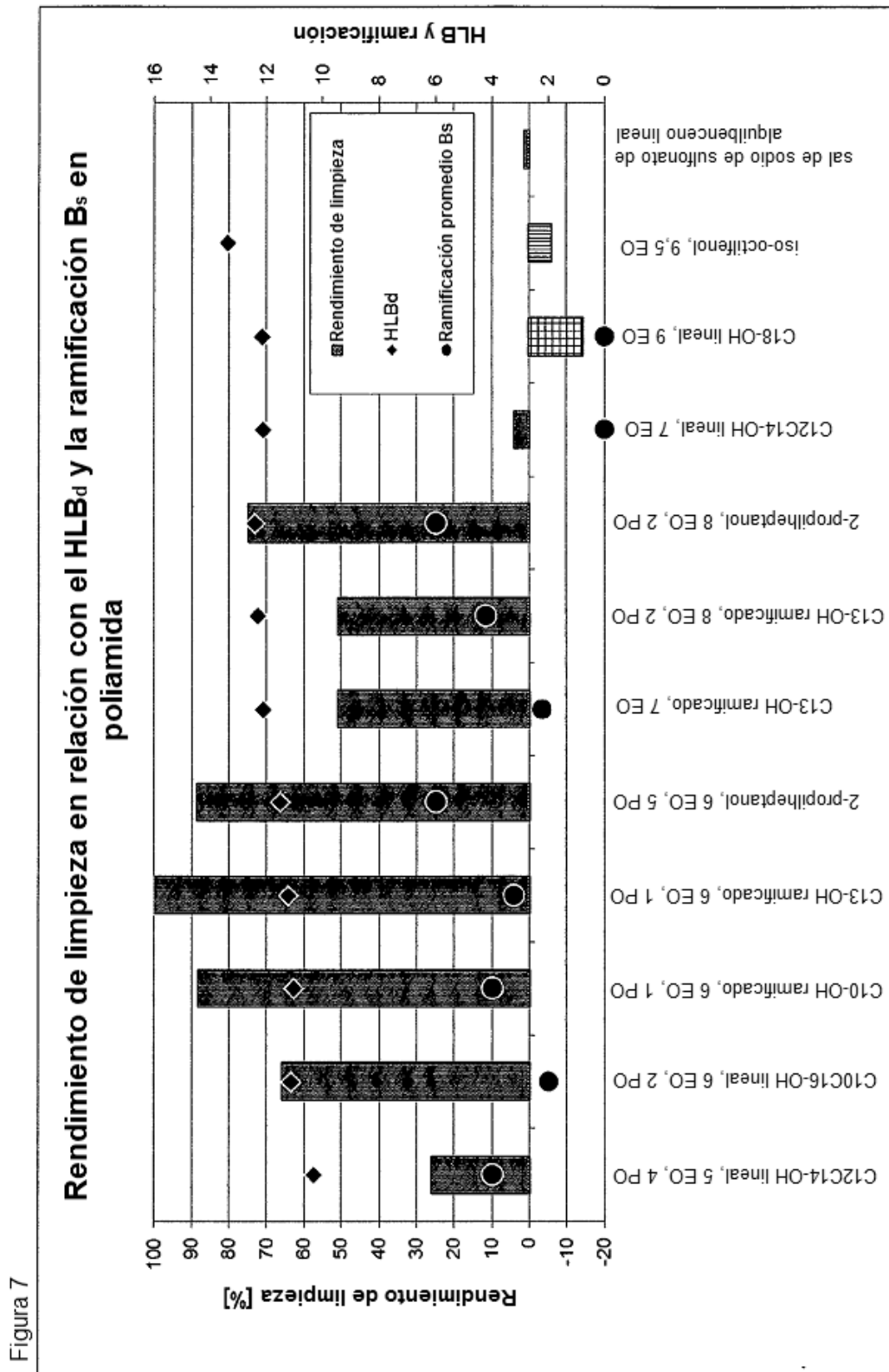


Figura 7

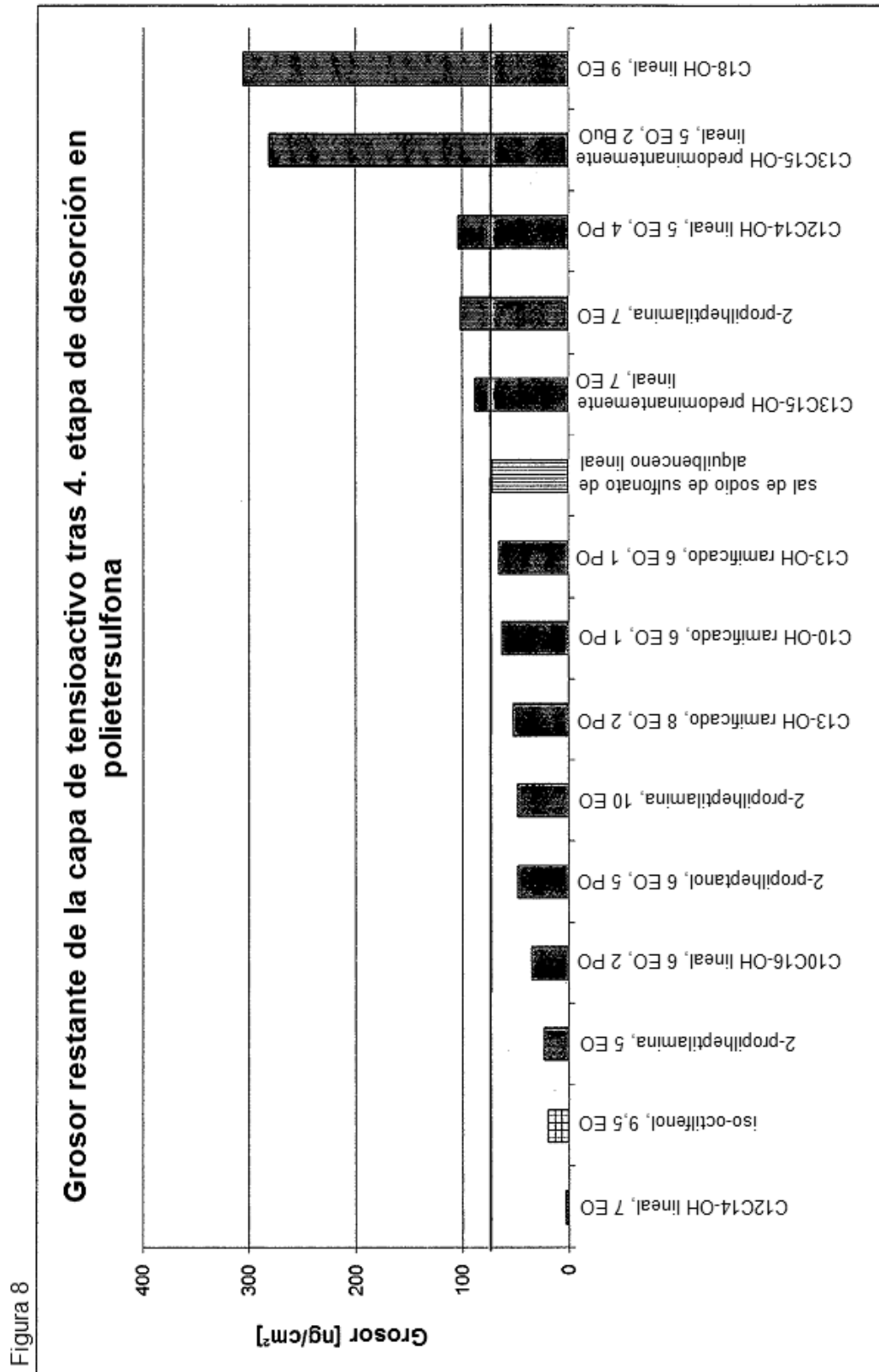


Figura 9

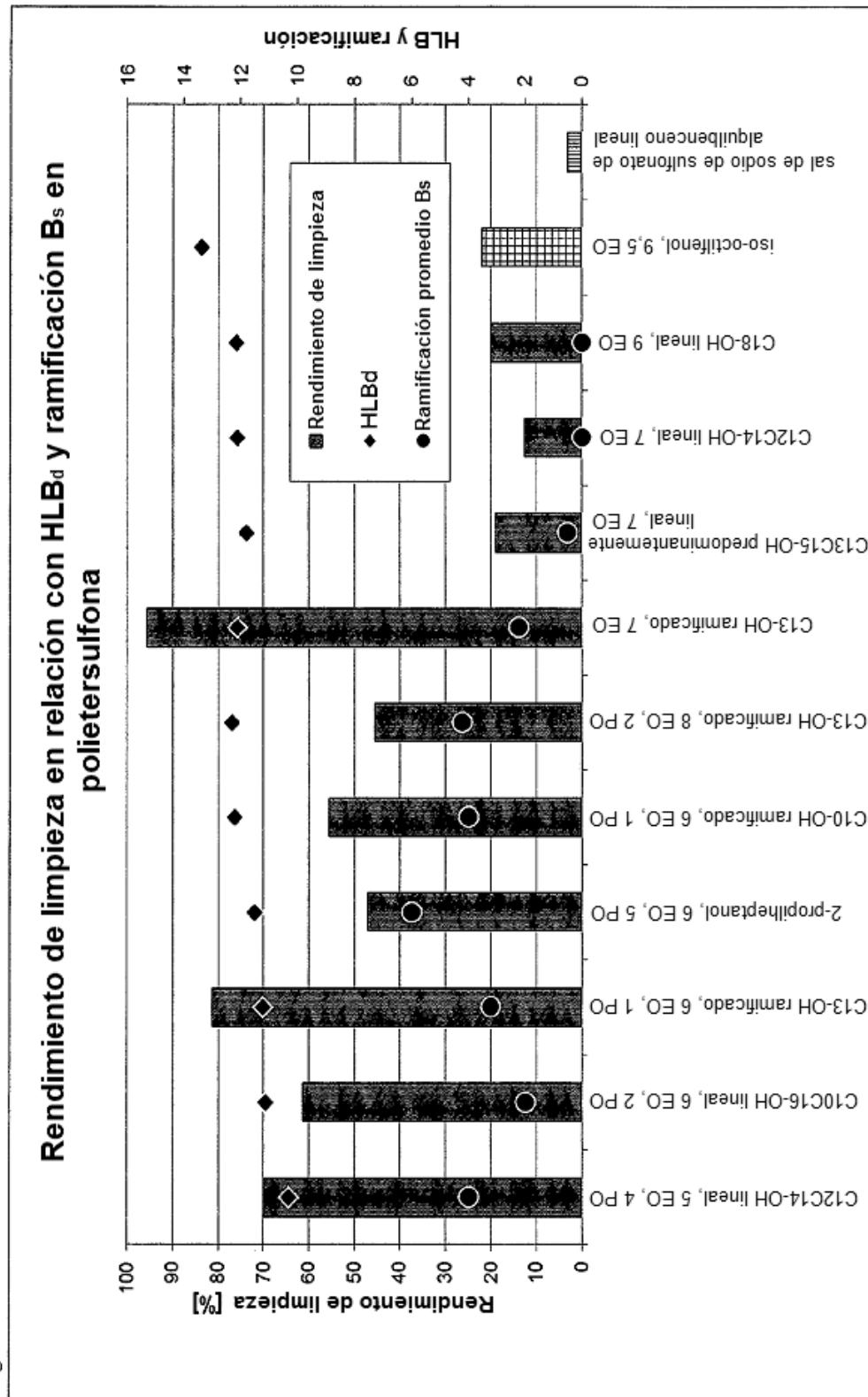


Figura 10

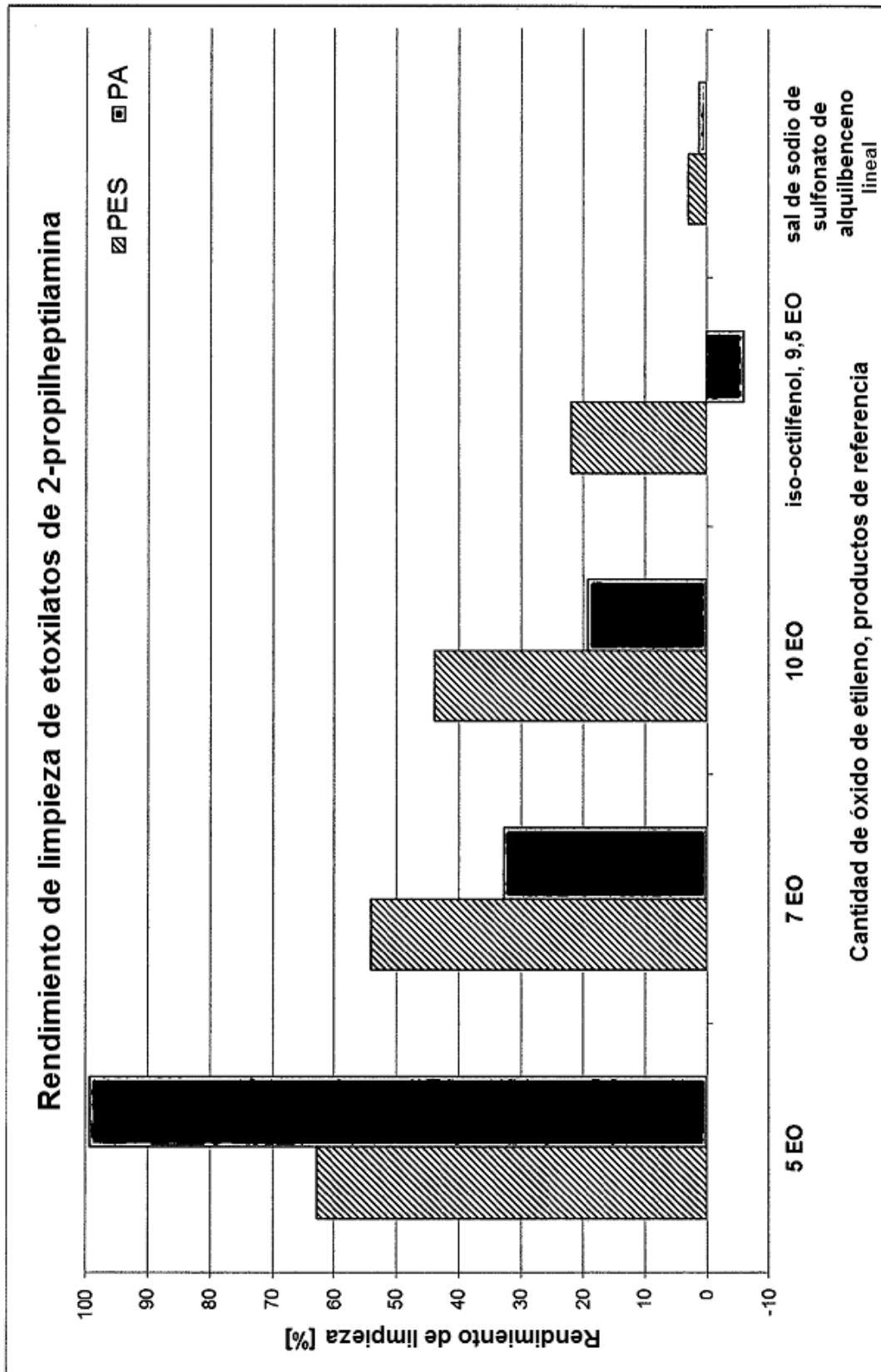


Figura 11

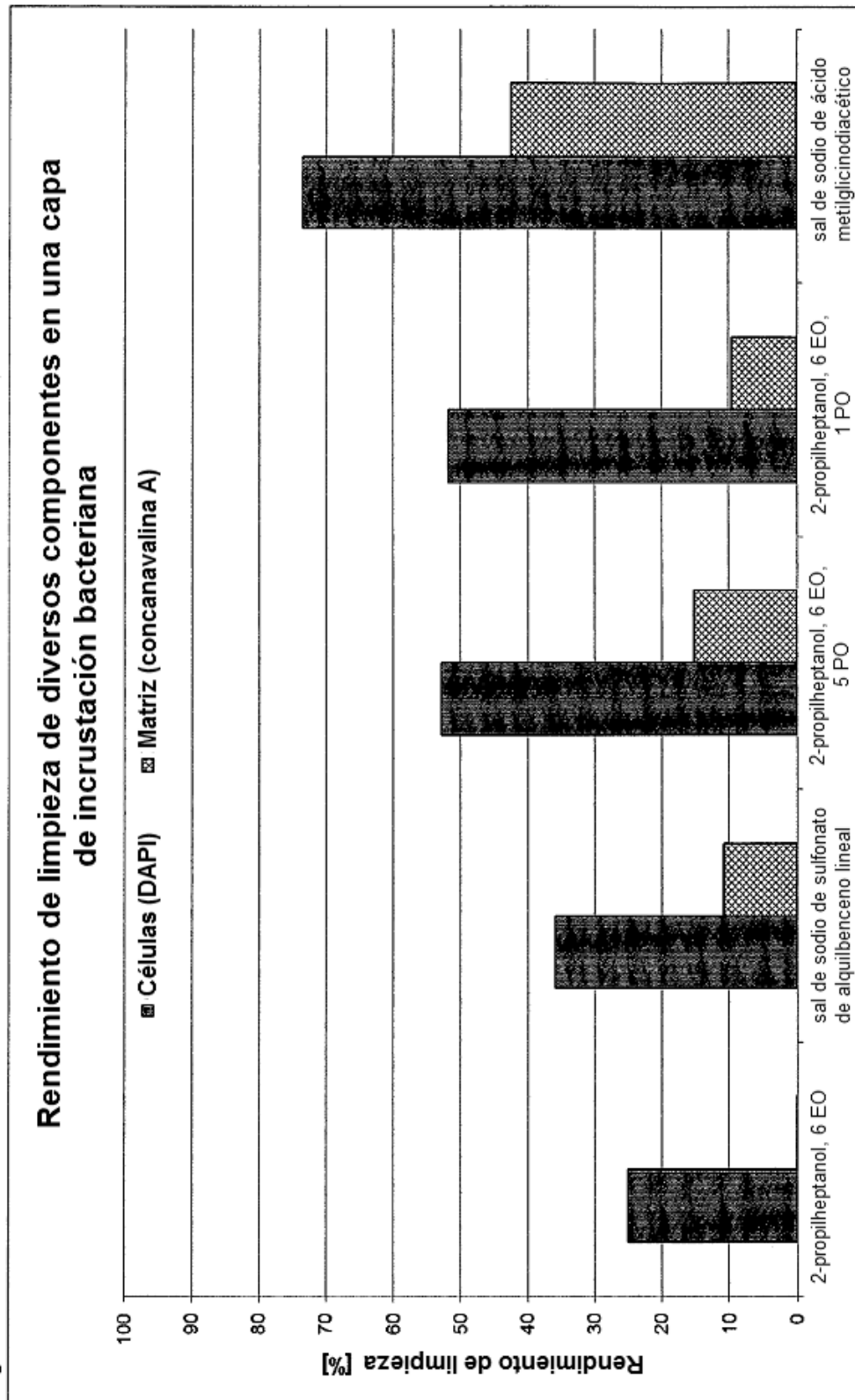




Figura 12

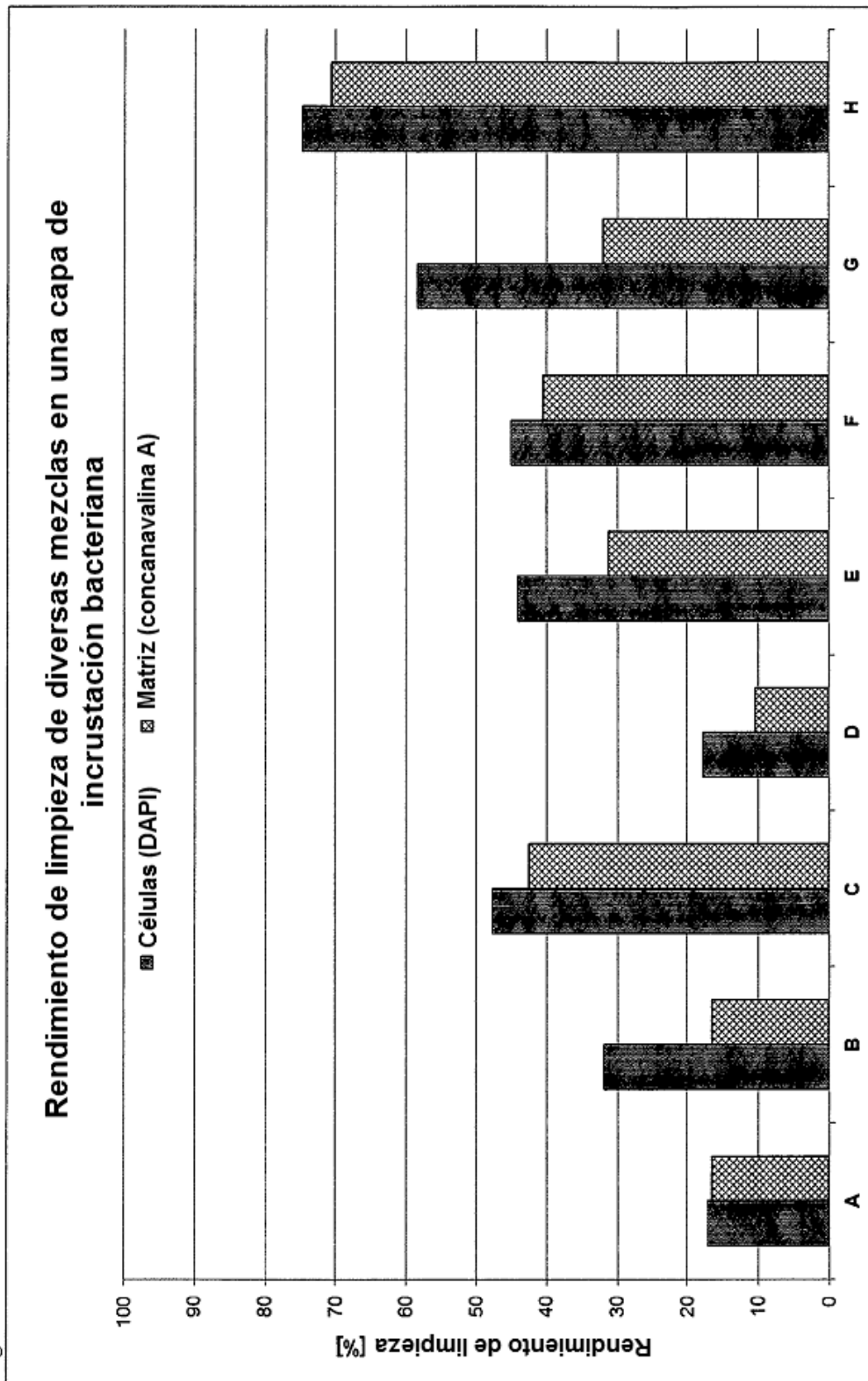


Figura 13: Imágenes de espectroscopia de fluorescencia de capas de incrustación tras la limpieza para las capas A, G y H de la tabla 11.

