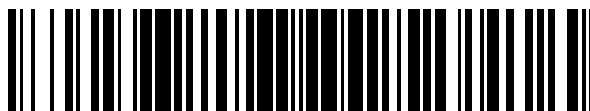


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 994**

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: **15.12.2014 PCT/US2014/070308**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15105638**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2014 E 14821449 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 3092062**

54 Título: **Membrana de poliamida de material compuesto con contenido azoico preferido**

30 Prioridad:

09.01.2014 US 201461925525 P

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

08.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROY, ABHISHEK;
CIESLINSKI, ROBERT C.;
GERHART, BRUCE B.;
HAWN, DAVID D.;
PAUL, MOU;
QIU, XIAOHUA;
RICKARD, MARK A.;
ROSENBERG, STEVEN;
TOMLINSON, IAN A. y
ZU, CHENGLI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 677 994 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Membrana de poliamida de material compuesto con contenido azoico preferido

Campo

5 La presente invención está dirigida en general hacia membranas de poliamida de material compuesto junto con métodos para preparar y utilizar las mismas.

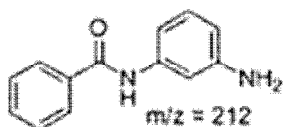
Introducción

10 Las membranas de poliamida de material compuesto se utilizan en diversas separaciones de fluidos. Una clase común de membranas incluye un soporte poroso recubierto con una capa de poliamida de película fina. La capa de película fina se puede formar por una reacción de policondensación interfacial entre monómeros de amina polifuncional (p.ej. m-fenilendiamina) y haluro de acilo polifuncional (p.ej. cloruro de trimesoilo) que son recubiertos secuencialmente sobre el soporte desde disoluciones inmiscibles, véase por ejemplo la patente de EE.UU. 4277344 de Cadotte. Las patentes US 4812270 y US 4888116 también de Cadotte describen el tratamiento posterior de dichas membranas con ácido fosfórico o nitroso. (Véase también los documentos WO 2013/047398, US2013/0256215, US2013/0126419, US2012/0305473, US2012/0261332 y US2012/0248027). La patente US 15 6878278 de Mickols describe la adición de compuestos de fosfato de tri-hidrocarbilo a la mezcla de monómeros antes de la polimerización. Continúa la búsqueda de nuevas combinaciones de monómeros, aditivos y post-tratamientos que mejoren adicionalmente el rendimiento de la membrana de poliamida.

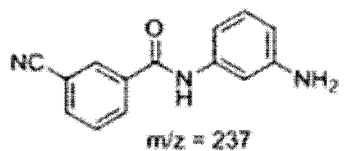
Compendio

20 La invención incluye una membrana de poliamida de material compuesto de película fina que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida de película fina caracterizada por poseer un contenido azoico (-N=N-) de 0,75% en peso a 0,95% en peso, según se mide por pirólisis con cromatografía de gases. Más aún, la capa de poliamida de película fina que produce una relación de dímeros representada por la Fórmula II y III de 2,0% a 4,0% tras pirólisis a 650°C según se mide por GC-MS.

Fórmula (II):



Fórmula (III):



25

Se describen muchas realizaciones que incluyen las aplicaciones para tales membranas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de una respuesta MS (a) para una capa de poliamida de película fina representativa en función de la temperatura (b) correspondiente a una capa de poliamida de película fina representativa.

30 Descripción detallada

La invención es aplicable a membranas de poliamida de lámina plana, tubulares y de fibra hueca de utilidad en diversas aplicaciones, que incluyen separaciones de fluidos por osmosis directa (OF), osmosis 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 de material compuesto por OI son relativamente impermeables a prácticamente todas las sales disueltas, y habitualmente rechazan aproximadamente más del 95% de las sales que tienen iones monovalentes tales como el cloruro de sodio. Las membranas de material compuesto por OI también rechazan habitualmente más de aproximadamente el 95% de compuestos inorgánicos, además de moléculas orgánicas con pesos moleculares superiores a aproximadamente 100 Daltons. Las membranas de material compuesto por NF son más permeables que las membranas de material compuesto por OI, y habitualmente rechaza aproximadamente menos del 95% de las sales que tienen iones monovalentes, mientras que rechazan aproximadamente más del 50% (y con frecuencia más del 90%) de las sales que tienen iones divalentes - dependiendo de la especie de ion divalente. Las membranas de material compuesto por NF también rechazan habitualmente partículas en el intervalo de nanómetros, además de moléculas orgánicas que tienen pesos moleculares superiores a aproximadamente de 200 a 500 Daltons (UMA).

45 Entre los ejemplos de membranas de poliamida de material compuesto se incluyen membranas de material compuesto de lámina plana que comprende una capa inferior (cara trasera) de una hoja soporte no tejida (p.ej., gasa de PET), una capa intermedia de un soporte poroso que tiene un grosor habitual de aproximadamente 25-125 μm y una capa superior (cara frontal) que comprende una capa de poliamida de película fina que tiene un grosor habitualmente menor a aproximadamente 1 micra, p.ej., de 0,01 micras a 1 micra, pero más comúnmente de

aproximadamente 0,01 a 0,1 μm . El soporte poroso es habitualmente un material polimérico que tiene tamaños de poro que son del tamaño suficiente para permitir el paso esencialmente no restringido del permeado, pero no lo bastante grande para interferir con los puentes sobre una capa de poliamida de película fina formada sobre el mismo. Por ejemplo, el tamaño de poro del soporte se encuentra preferiblemente en un intervalo de

- 5 aproximadamente 0,001 a 0,5 μm . Ejemplos no limitativos de soportes porosos incluyen los realizados de: polisulfona, poliéter sulfona, poliimida, poliamida, polieterimida, poliácronitrilo, poli(metil metacrilato), polietileno, polipropileno, y diversos polímeros halogenados tales como fluoruro de polivinilideno. Para aplicaciones por OI y NF, el soporte poroso proporciona fuerza pero ofrece poca resistencia al flujo de fluidos debido a su relativamente alta porosidad.
- 10 Debido a su poco grosor relativo, la capa de poliamida se describe a menudo en términos de su cobertura de recubrimiento o carga sobre el soporte poroso, p.ej., de aproximadamente 2 a 5.000 mg de poliamida por metro cuadrado de área de superficie de soporte poroso, y más preferiblemente de aproximadamente 50 a 500 mg/m^2 . La capa de poliamida se prepara preferiblemente por reacción de policondensación interfacial entre un monómero de amina polifuncional y un monómero de haluro de acilo polifuncional sobre la superficie del soporte poroso, tal como
- 15 se describe en las patentes de EE.UU. 4277344 y 6878278. Más específicamente, la capa de membrana de poliamida se puede preparar por polimerización interfacial de un monómero de amina polifuncional con un monómero de haluro de acilo polifuncional, (en donde cada término pretende hacer referencia, tanto al uso de una especie única como a múltiples especies), sobre al menos una superficie de un soporte poroso. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "poliamida" hace referencia a un polímero en el que los enlaces de amida (-C(O)NH-) ocurren a lo largo de la cadena molecular. Los monómeros de amina polifuncional y haluro de acilo polifuncional se aplican más comúnmente al soporte poroso, a modo de etapa de recubrimiento a partir de la solución, en donde el monómero de amina polifuncional es recubierto habitualmente a partir de una solución de base acuosa o polar y el haluro de acilo polifuncional a partir de una disolución de base orgánica o no polar. Aunque las etapas de recubrimiento no necesitan seguir un orden específico, el monómero de amina polifuncional es recubierto
- 20 preferiblemente primero sobre el soporte poroso, seguido por el haluro de acilo polifuncional. El recubrimiento se puede realizar por pulverización, recubrimiento con película, aplicación por rodillo, o a través del uso de un depósito de inmersión, entre otras técnicas de recubrimiento. El exceso de solución se puede retirar del soporte mediante cuchilla de aire, secadores, hornos y similares.

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 m-fenilendiamina (mPD). El monómero de amina polifuncional se puede aplicar al soporte poroso como una solución polar. La solución polar puede contener de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso y

30 más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 6% en peso de monómero de amina polifuncional. En un conjunto de realizaciones, las soluciones polares incluyen al menos 2,5% en peso (p.ej., 2,5 ad 6% en peso) del monómero de amina polifuncional. Una vez recubierta sobre el soporte poroso, se puede retirar el exceso de solución.

El monómero de haluro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos de haluro de acilo, y preferiblemente ningún grupo funcional de ácido carboxílico y puede ser recubierto a partir de un disolvente no polar, aunque el haluro de acilo polifuncional puede ser administrado, de forma alternativa, de una fase de vapor (p.ej., para haluros de acilo polifuncionales que tengan suficiente presión de vapor). Se pueden utilizar haluros de acilo polifuncionales aromáticos o alicíclicos junto con combinaciones de los mismos. Ejemplos de haluros de acilo polifuncionales aromáticos incluyen: cloruro de ácido trimésico, cloruro de ácido tereftálico, cloruro de ácido isoftálico, cloruro de ácido bifenildicarboxílico y dicloruro de ácido naftalendicarboxílico. Ejemplos de haluros de acilo polifuncionales alicíclicos incluyen: cloruro de ácido ciclopropanotricarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanotricarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanotricarboxílico, cloruro de ácido tetrahidrofuranotetracarboxílico, cloruro de ácido ciclopentanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclobutanodicarboxílico, cloruro de ácido ciclohexanodicarboxílico y cloruro de ácido tetrahidrofurandicarboxílico. Un haluro de acilo polifuncional preferido es el cloruro de trimesoilo (TMC). El haluro de acilo polifuncional se puede disolver en un disolvente no polar en un intervalo de aproximadamente 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 3% en peso, y se puede administrar como parte de una operación de recubrimiento continua. En un conjunto de realizaciones en donde la concentración de monómero de amina polifuncional es menor del 3% en peso, y la de haluro de acilo es menor del 3% en peso. Los disolventes adecuados son aquellos que son capaces de disolver el haluro de acilo polifuncional y que son inmiscibles con agua, p. ej. parafinas (p.ej., hexano, ciclohexano, heptano, octano, dodecano), isoparafinas (p. ej. ISOPAR™ L), aromáticos (p. ej. Fluidos aromáticos Solvesso™, fluidos no desaromatizados Varsol™, benceno, benceno alquilado (p. ej., tolueno, xileno, isómeros de trimetilbenceno, dietilbenceno)) e hidrocarburos halogenados, (p. ej., de la serie FREON™, clorobenceno, di y triclorobenceno) o mezclas de los mismos. Los disolventes preferidos incluyen aquellos que constituyen poca amenaza para la capa de ozono, y que son lo suficientemente seguros en términos de sus puntos de inflamación e inflamabilidad para someterse a un procesamiento de rutina sin tomar precauciones especiales. Un disolvente preferido es ISOPAR™, disponible de Exxon Chemical Company. La solución no polar puede incluir constituyentes adicionales, que incluyen co-disolventes, agentes de transferencia de fase, agentes solubilizantes y agentes de

40

45

50

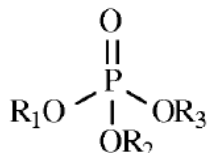
55

60

5 formación de complejos y limpiadores de ácido, en donde los aditivos individuales pueden utilizarse para múltiples funciones. Los co-disolventes representativos incluyen: benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno-éter dimetilico de dietilenglicol, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butil carbitol™, laurato de metilo y acetona. Un limpiador de ácido representativo incluye N,N-diisopropiletilamina (DIEA). La solución no polar puede también incluir pequeñas cantidades de agua u otros aditivos no polares, pero preferiblemente a una concentración por debajo de su límite de solubilidad en la solución no polar.

Una, o ambas, de las soluciones no polares incluye adicionalmente un compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo se encuentra representada por la Fórmula (I).

Fórmula (I):



10 en donde "P" es fósforo, "O" es oxígeno y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de grupos hidrógeno e hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de entre R₁, R₂ y R₃ sea hidrógeno. R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de grupos alifáticos y aromáticos. Los grupos alifáticos aplicables incluyen tanto las especies ramificadas como las no ramificadas, p. ej., metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo. Los grupos cíclicos aplicables incluyen ciclopentilo y ciclohexilo. Los grupos aromáticos aplicables incluyen grupos fenilo y naftilo. Pueden enlazarse grupos ciclo y aromáticos al átomo de fósforo a modo de grupo de enlace alifático, p. ej., metilo, etilo, etc. Los grupos aromáticos y alifáticos mencionados anteriormente pueden ser sustituidos o no sustituidos (p. ej., sustituidos con grupos metilo, etilo, propilo, hidroxilo, amida, éter, sulfona, carbonilo, éster, cianuro, nitrilo, isocianato, uretano, beta-hidroxi éster, etc.); sin embargo, se prefieren grupos alquilo no sustituidos que tengan de 3 a 10 átomos de carbono. Ejemplos específicos de compuestos de fosfato de tri-hidrocarbilo incluyen: fosfato de trietilo, fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo, fosfato de tripentilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trifenilo, propil bifenil fosfato, dibutil fenil fosfato, butil dietil fosfato, dibutil hidrógeno-fosfato, butil heptil hidrógeno-fosfato y butil heptil hexil-fosfato. El compuesto específico seleccionado debe ser al menos parcialmente soluble en la solución a partir de la cual se aplica. Ejemplos adicionales de dichos compuestos se describen en las patentes de EE.UU. 6878278, 6723241, 6562266 y 6337018.

30 Cuando se combina con la solución no polar, la solución incluye preferiblemente de 0,001 a 10% en peso, y más preferiblemente de 0,01 a 1% en peso del compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo. En otra realización, la solución no polar incluye el compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo en una relación molar (estequiométrica) de 1:5 a 5:1 y más preferiblemente de 1:1 a 3:1 con el monómero de haluro polifuncional. Cuando se combina con la solución polar, la solución incluye preferiblemente de 0,001 a 10% en peso, y más preferiblemente de 0,1 a 1% en peso del compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo. Una especie preferida para adición a la fase polar incluye trietilfosfato.

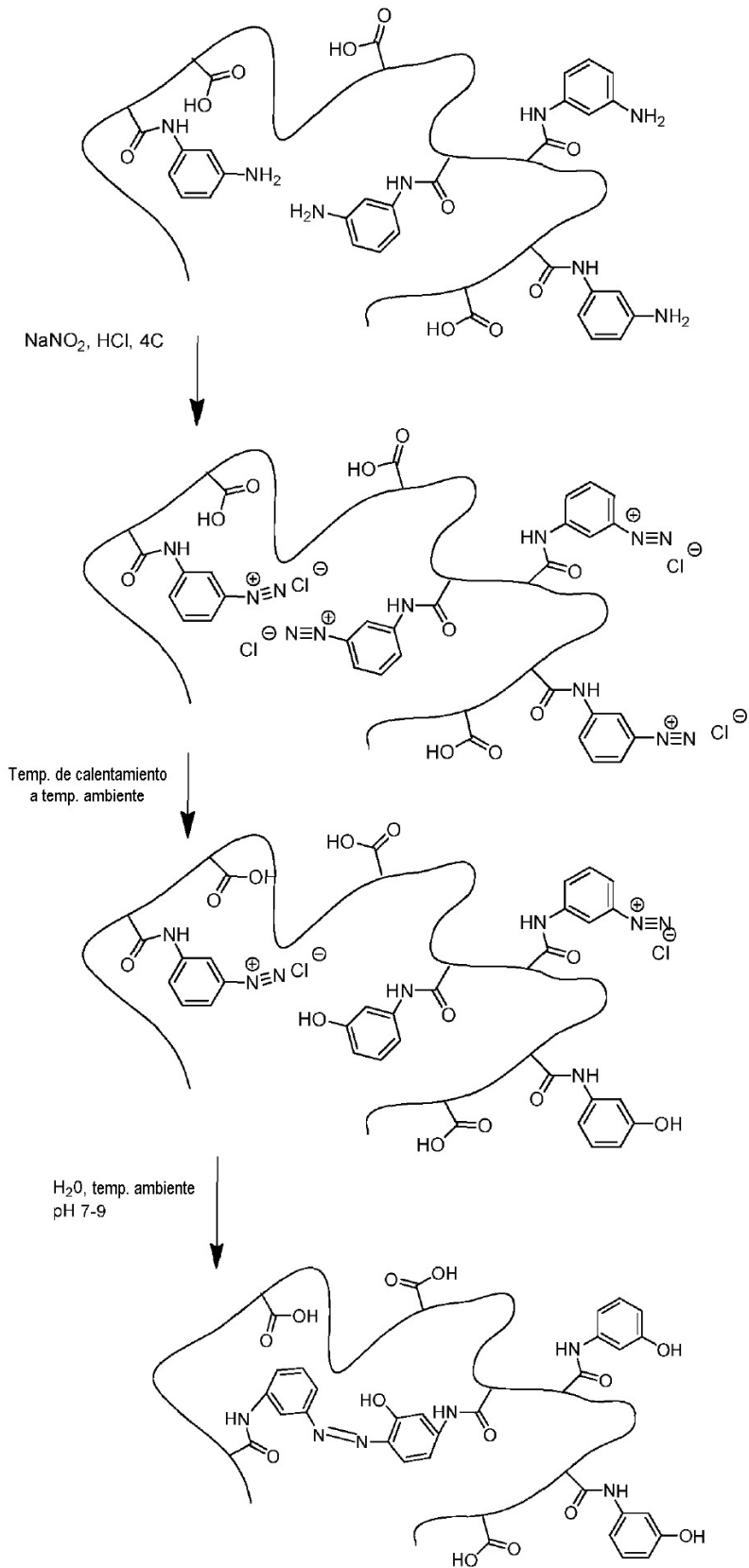
35 Una vez puestos en contacto entre sí, los monómeros de amina polifuncional y de haluro de acilo polifuncional reaccionan en su interfaz superficial para formar una capa o película de poliamida. Esta capa, a menudo denominada "capa discriminante" o "capa de película fina", proporciona a la membrana de material compuesto su principal medio para separar un soluto (p. ej., sales) de disolvente (p. ej., alimentación acuosa). El tiempo de reacción del haluro de acilo polifuncional y el monómero de amina polifuncional puede ser menor de un segundo, pero los tiempos de contacto se encuentran habitualmente en un intervalo de aproximadamente 1 a 60 segundos. Se puede lograr retirar el exceso de disolvente enjuagando la membrana con agua y a continuación secando a temperaturas elevadas, p. ej., de aproximadamente 40°C a aproximadamente 120°C, aunque se puede utilizar secado al aire a temperaturas ambiente. Sin embargo, para los propósitos de la presente invención, no se deja secar la membrana y simplemente se enjuaga (p. ej., sumergiéndola) con agua y opcionalmente se almacena en estado húmedo. Una vez formada, la capa de poliamida se expone a ácido nitroso. Una variedad de técnicas se describe en la patente de EE.UU. 4888116. Se cree que el ácido nitroso reacciona con los grupos amino primarios residuales en la capa de discriminación de poliamida para formar grupos de sal de diazonio. Al menos una parte de estos grupos de sal de diazonio hidrolizan para formar grupos fenol o reticulados azoicos mediante acoplamiento diazoico. Aunque la solución acuosa puede incluir ácido nitroso, incluye preferiblemente reactivos que forman ácido nitroso in situ, p. ej., un nitrito de metal alcalino en una solución de un ácido o de ácido nitrosilsulfúrico. Debido a que el ácido nitroso es volátil y está sujeto a descomposición, se forma preferiblemente por reacción de un nitrito de metal alcalino en una solución ácida en contacto con la capa de discriminación de poliamida. Generalmente, si el pH de la solución acuosa es menor de aproximadamente 7, (preferiblemente menor de aproximadamente 5), un nitrito de metal alcalino reaccionará para liberar ácido nitroso. Se prefiere especialmente nitrito de sodio que ha hecho reaccionar con ácido clorhídrico o sulfúrico en una solución acuosa para la formación de ácido nitroso. La solución acuosa puede además incluir agentes humectantes o tensioactivos. La concentración de ácido nitroso en la solución acuosa es preferiblemente del 0,01 a 1% en peso. Generalmente, el ácido nitroso es más soluble a 5° que a 20°C y se pueden utilizar concentraciones algo más elevadas de ácido nitroso a temperaturas más bajas. Se pueden utilizar

concentraciones más elevadas siempre que la membrana no resulte afectada de manera perjudicial y las soluciones puedan ser manipuladas con seguridad. En general, no se prefieren las concentraciones de ácido nitroso más elevadas de un medio (0,5) por ciento debido a las dificultades a la hora de manipular estas soluciones. Preferiblemente, el ácido nitroso se encuentra presente en una concentración de aproximadamente 0,1 por ciento en peso o menos debido a su limitada solubilidad a la presión atmosférica. La temperatura a la que la membrana se pone en contacto puede variar en un intervalo amplio. Puesto que el ácido nitroso no es particularmente estable, es generalmente deseable utilizar temperaturas de contacto en el intervalo de aproximadamente 0° a aproximadamente 30°C, donde son preferidas temperaturas en el intervalo de 0° a 20°C. Las temperaturas más elevadas que este intervalo pueden aumentar la necesidad de ventilación o presión súper-atmosférica encima de la solución de tratamiento. Las temperaturas por debajo del intervalo preferido generalmente dan como resultado unas velocidades de reacción y difusión reducidas.

La reacción entre el ácido nitroso y los grupos amino primarios ocurre relativamente rápido una vez que el ácido nitroso se ha difundido en la membrana. El tiempo requerido para la difusión y la reacción que se desea que ocurra dependerá de la concentración de ácido nitroso, cualquier humectación previa de la membrana, la concentración de grupos amino primarios y la temperatura a la cual tiene lugar el contacto. Los tiempos de contacto pueden variar desde unos pocos minutos a unos pocos días. El tiempo de reacción óptimo puede determinarse fácilmente de forma empírica para una membrana y tratamiento en particular.

Una técnica de aplicación preferida implica hacer pasar la solución acuosa de ácido nitroso sobre la superficie de la membrana en una corriente continua. Esto permite el uso de concentraciones relativamente bajas de ácido nitroso. Cuando el ácido nitroso se elimina del medio de tratamiento, puede reponerse y hacer recircular el medio en la superficie de la membrana para un tratamiento adicional. También pueden utilizarse tratamientos en lotes. La técnica específica para aplicar ácido nitroso acuoso puede ser utilizada utilizando pulverización, recubrimiento con película, aplicación por rodillo, o a través del uso de un tanque de inmersión, entre otras técnicas de recubrimiento. Una vez tratada la membrana puede ser lavada con agua y almacenada ya sea húmeda o seca antes de su uso. Para aplicaciones de OI y NF, las membranas tratadas con ácido nitroso preferiblemente presentan un rechazo de NaCl de al menos 2% cuando se someten a ensayo utilizando una solución acuosa de NaCl (250 ppm) a 25°C y 70 psi.

A continuación, se proporciona un esquema de reacción representativo que ilustra el tratamiento de la poliamida con ácido nitroso.



La capa de poliamida de película fina de las membranas objeto tiene un contenido azoico de 0,75% a 0,95%, más preferiblemente de 0,80 a 0,90%, en donde el término "contenido azoico" hace referencia a la cantidad de acoplamiento de diazonio (acoplamiento diazoico y acoplamiento azoico) que se obtiene como resultado de dos

compuestos aromáticos que se acoplan por un grupo $-N=N-$. Los cationes de diazonio que se generan por tratamiento de amina aromática con ácido nitroso o un ácido mineral más fuerte, participan en una reacción de sustitución electrófila aromática como un electrófilo. El centro de la reacción electrófila es el nitrógeno terminal del grupo $-N=N+$ en reacciones de acoplamiento con anilinas o fenoles. Como resultado, dos compuestos aromáticos son acoplados por un grupo $-N=N-$. La reacción resultante se denomina acoplamiento de diazonio, de la cual se ilustra anteriormente un esquema de reacción representativa. La pirólisis-cromatografía de gases es la técnica preferida para medir el contenido azoico de la capa de poliamida de película fina. A modo de ejemplo, el contenido azoico de la capa de poliamida de película fina se determina utilizando un pirolizador Frontier Lab 2020iD montado en un aparato Agilent 6890GC con un tamiz molecular Molsieve 5A PLOT de 30 m X 0,32 mm de 10 μm de Agilent conectado a un detector de conductividad térmica (TCD). Se utiliza dicromato de amonio ($\text{NH}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$) como patrón de calibración que tras degradación térmica a 600°C produce un mol de N_2 . Una solución de calibración estándar se realiza disolviendo aproximadamente 10 mg de $\text{NH}_4\text{Cr}_2\text{O}_7$ en 10 ml de agua. Para elaborar las soluciones de calibración, se depositan 2, 3, 4 y 5 μl de la solución estándar en los recipientes para muestras y se utiliza una rutina de mínimos cuadrados lineales para desarrollar un factor de respuesta. Se realiza pirólisis según el estándar a 600°C durante 6 segundos. Las capas exterior y de polisulfona de la membrana de poliamida de material compuesto se retiran (desprenden) y la membrana resultante se pesan en recipientes para muestras en el intervalo de 200 μg y se someten a pirólisis a 550°C durante 6 segundos utilizando el modo de disparo único. El peso de la muestra se utilizó para determinar el porcentaje en peso de N_2 liberado de las membranas que corresponde al porcentaje en peso de los enlaces azoicos ($-N=N-$) en las membranas. Para las condiciones de la cromatografía de gases, las columnas se mantienen a un flujo constante de 1,8 ml/min de helio, donde el inyector tiene una relación de separación de 30:1 a 280°C. El horno se programa a partir de 38°C durante 1 min y 38 a 200°C a 25°C por minuto. La TCD se mantiene a 150°C con un flujo de referencia de 14 ml/min y un flujo combinado de 7 ml/min. Esta metodología se utilizó para determinar el contenido azoico de las muestras descritas en el apartado de Ejemplos.

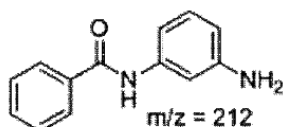
En una realización preferida, la capa de poliamida de película fina se caracteriza por tener un contenido de carboxilato disociado (COOH moles/kg) menor que 0,18, 0,16, 0,10 o 0,09 moles/kg de poliamida a un pH 9,5, según se mide por la técnica de medición de retrodispersión de Rutherford (RBS, por sus siglas en inglés). Más específicamente, las membranas de muestra (1 pulgada x 6 pulgadas) se llevan a ebullición durante 30 minutos en agua desionizada (800 ml), y a continuación se colocan en una solución en una relación 50/50 peso/peso de metanol y agua (800 ml) para que se impregne durante la noche. A continuación, una muestra de tamaño de 1 pulgada x 1 pulgada de estas membranas se sumerge en una solución de 20 ml de 1×10^{-4} M AgNO_3 con el pH ajustado a 9,5 durante 30 minutos. Los vasos que contienen iones de plata se envuelven en cinta para limitar su exposición a la luz. Después de la impregnación con la solución de iones de plata, la plata no enlazada se retira impregnando las membranas es 2 alícuotas de 20 ml limpios de metanol seco durante 5 minutos cada una. Finalmente, las membranas se dejan secar en atmósfera de nitrógeno durante un mínimo de 30 minutos. Las muestras de membrana se montan sobre una cinta térmicamente y eléctricamente conductora de doble cara, que a su vez se monta en una oblea de silicona que actúa como disipador de calor. La cinta es preferiblemente una cinta Chromerics Thermattach T410 o una cinta de cobre 3M. Las mediciones de RBS se obtienen con un acelerador Van de Graff (High Voltage Engineering Corp., Burlington, MA); Un haz de He^+ de 2 MeV a temperatura ambiente con un diámetro de 3 mm en un ángulo de incidencia de 22,5°, ángulo de salida de 52,5°, ángulo de dispersión de 150°, y con una corriente de haz de 40 nano-amperios (nAmps). Las muestras de membrana se montan sobre una plataforma de soporte de muestras que está en continuo movimiento durante las mediciones. Este movimiento permite que la fluencia de iones permanezca por debajo de 3×10^{14} He^+/cm^2 . El análisis de los espectros obtenidos de la RBS se realiza utilizando SIMNRA®, un programa de simulación disponible comercialmente. Una descripción de su uso para obtener la composición elemental a partir del análisis RBS de membranas por OI/NF se describe en Coronell, *et. al. J. of Membrane Sci.* 2006,282, 71-81 y *Environmental Science & Technology* 2008, 42(14), 5260-5266. Pueden obtenerse datos utilizando el programa de simulación SIMNRA® para ajustar un sistema de dos capas, una capa gruesa de polisulfona bajo una capa fina de poliamida, y puede utilizarse el mismo enfoque para ajustar un sistema de tres capas (polisulfona, poliamida y un recubrimiento 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 final de poliamida TFC) se mide primero por espectroscopia XPS para proporcionar enlaces para los valores ajustados. Como la XPS no puede medir hidrógeno, se utilizó una relación H/C de las fórmulas moleculares propuestas de los polímeros, 0,667 para polisulfona y se utilizó un intervalo de 0,60-0,67 para poliamida. Aunque las poliamidas tituladas con nitrato de plata únicamente introducen una pequeña cantidad de plata, la sección transversal de la dispersión para la plata es sustancialmente más elevada que la de los demás elementos de número atómico bajo (C, H, N, O, S), y el tamaño del pico es desproporcionalmente grande con respecto a las demás a pesar de estar presente en una concentración mucho más baja, proporcionando de este modo una buena sensibilidad. La concentración de plata se determina utilizando el enfoque de modelado de dos capas en SIMNRA® fijando la composición de polisulfona y ajustando el pico de plata a la vez que se mantiene una estrecha ventana de la composición para la capa de poliamida (capa 2, intervalos predeterminados utilizando 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 enlazar la plata al pH de las condiciones de ensayo. Los moles de los grupos de ácidos carboxílicos por unidad de superficie de la membrana es indicativo del número de interacciones observadas por una especie que pasa a través de la membrana, y un número mayor tendrá un impacto favorable mayor en el paso de sal. Este valor puede calcularse multiplicando el contenido de carboxilato medido por un grosor medido y por la densidad de

poliamida. De forma alternativa, la cantidad de carboxilato por unidad de superficie de la membrana (moles/m²) puede determinarse más directamente por métodos que miden el metal total en forma de complejo dentro de una unidad de superficie. Los enfoques que utilizan tanto el colorante acetato de uranilo como azul de toluidina O se describen en: Tiraferri, et. al., *Journal of Membrane Science*, 2012, 389, 499-508. Un enfoque para determinar el contenido de cationes en complejo (sodio o potasio) en las membranas por calcinación de polímeros se describe en (Wei Xie, et al., *Polymer, Volumen 53, Ejemplar 7, 22 Marzo 2012, Páginas 1581-1592*).

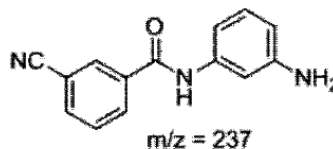
Un método preferido para determinar el contenido de carboxilato disociado a un pH 9,5 por unidad de superficie de la membrana para una membrana de poliamida de capa fina es tal como sigue a continuación. Una muestra de membrana se lleva a ebullición durante 30 minutos en agua desionizada, y a continuación se coloca en una solución de metanol al 50% en peso para que se impregne durante la noche. A continuación, la muestra de la membrana se sumerge en una solución de 1×10^{-4} M AgNO₃ con el pH ajustado a 9,5 con NaOH durante 30 minutos. Después de la impregnación en la solución de iones de plata, la plata no enlazada se retira impregnando las membranas dos veces en metanol seco durante 30 minutos. La cantidad de plata por unidad de superficie se determina preferiblemente por calcinación, según se describe por Wei, y re-disolviendo para su medición por ICP. Esta metodología se utilizó para determinar el contenido de carboxilato disociado de las muestras descritas en el apartado de Ejemplos.

La pirólisis de la capa de poliamida de película fina a 650°C da como resultado una relación de respuestas de un detector de ionización de llama para fragmentos producidos a 212 m/z y 237 m/z de igual o mayor que 1,80% (es decir, una relación de dímeros producidos a 212 m/z con respecto a los producidos a 237 m/z. Los fragmentos producidos a 212 y 237 m/z se representan por la Fórmula II y III, respectivamente.

Fórmula (II):



Fórmula (III):



Se cree que la relación de fragmentos (Fórmula II : Fórmula III) es indicativa de estructuras poliméricas que proporcionan un flujo mejorado. En referencia a la Figura 1, la investigación ha mostrado que el fragmento dímero a 212 m/z se forma predominantemente durante las temperaturas de pirólisis por debajo de 500°C, mientras que el fragmento dímero 237 m/z se forma predominantemente a las temperaturas de pirólisis por encima de 500°C. Esto indica que el fragmento dímero 212 se origina desde grupos finales en donde únicamente la escisión de enlace único prevalece, y que el fragmento dímero 237 se origina sustancialmente del material a granel donde ocurren escisiones y reducción de enlaces múltiples. Por tanto, la relación del fragmento dímero 212 m/z con respecto a aquel a 237 m/z puede ser utilizada como una medida de conversión relativa. Dicho de otra manera, las relaciones de dímeros mayores (212 m/z : 237 m/z) son indicativas de una estructura de red menos ramificada sobre la que se teoriza que proporciona menos barreras morfológicas para el transporte y de ahí un flujo mayor. Se realizó una metodología preferida para la pirólisis utilizando un pirólizador Frontier Lab 2020iD montado en un aparato Agilent 6890 GC de acuerdo con las condiciones del fabricante Frontier Lab. La detección del área de pico se realizó utilizando un detector de ionización de llama (FID). Las muestras se pesaron en recipientes de acero inoxidable revestidos con sílice de Frontier Labs utilizando una micro-balanza Mettler E20 capaz de medir hasta 0,001 mg. Los objetivos de peso de la muestra fueron 200 µg +/- 50 µg. La pirólisis se realizó poniendo el recipiente de la muestra en el interior del horno ajustado a 650°C durante 6 segundos en el modo de disparo único. La separación se realizó utilizando 30M X 0,25 mm id con una columna de fase interna de 1 µm de metil fenil silicona al 5% de Varian (FactorFour VF-5MS CP8946). Las condiciones de la cromatografía de gases fueron las siguientes: Agilent 6890 GC (SN: CN10605069), con una fase de polisiloxano de dimetilo 30M X 0,25 mm, 1 µm al 5% (Varian FactorFour VF-5MS CP8946). Puerto de inyección 320°C, puerto del detector: 320°C, relación de separación del flujo del inyector de 50:1, condiciones GC del horno: 40°C a 110°C a 5°C por min., 110°C a 320°C a 20°C/min, 320°C durante 10 min; gas portador de Helio con flujo constante de 0,6 ml/min (17 cm/s) proporcionando una presión de fondo de 8,0 psi. Flujos de gases del detector: H₂ a 40 ml/min, aire a 400 ml/min, relleno de He a 30 ml/min. El área de pico de FID del fragmento 212 m/z y el fragmento 237 m/z son normalizados al peso de la muestra. Las áreas de pico normalizadas se utilizan para determinar la relación de los fragmentos 212 m/z a 237 m/z. Además el área de pico normalizada del fragmento 212 m/z se divide por la suma de las áreas de pico normalizadas para todos los demás fragmentos, proporcionando una fracción del fragmento 212 m/z en relación a la poliamida, y se indica comúnmente como un porcentaje de la composición multiplicando por 100. Esta metodología se utilizó para determinar el contenido de dímero descrito para las muestras en el apartado de Ejemplos. Este valor es del 2% al 4%.

En otra realización de la invención, la capa de poliamida de película fina tiene preferiblemente una relación de grupos funcionales de ácido carboxílico con respecto a grupos amida (-COOH : -(C(O)NH-)) igual o menor que 0,13, 0,10, 0,09 o 0,08 según se determina por ATR IR. Un método preferido para determinar esta relación es realizado primero aislando la capa de poliamida del soporte poroso desprendiendo primero desde la capa exterior. La membrana desprendida se sumerge a continuación en un disolvente adecuado para disolver el soporte poroso (p.

ej., dimetilformamida). Después de disolver el soporte poroso, la poliamida insoluble se recoge por filtración, se lava 2 veces con dimetilformamida, 2 veces con agua desionizada, y 2 veces con metanol, se seca a continuación en un horno de vacío a 50°C durante 20 horas. Los espectros de infrarrojo de la capa de poliamida desprendida pueden ser adquiridos con un aparato Perkin Elmer Spectrum One FT-IR y un accesorio de muestreo universal de ATR a una resolución nominal de 4 cm⁻¹ y 16 escaneos (tiempo aproximado de adquisición de 90 segundos). El accesorio de muestreo universal de ATR está equipado preferiblemente con un cristal de diamante/ZnSe de rebote simple. La altura del pico de ácido carboxílico se midió en 1706 cm⁻¹ con una línea de referencia de un solo punto en 1765 cm⁻¹. Este método se utilizó para analizar las muestras descritas en el apartado de Ejemplos.

En una realización preferida, las capas de poliamida de la presente invención poseían relaciones significativamente más bajas de COOH/amida que las capas de control sometidas a ensayo en el apartado de Ejemplos; lo que sugiere que la polimerización fue más completa que la de las membranas de control. La estructura resultante parece tener un mayor grado de "apertura" o flexibilidad, lo cual se espera que facilite la reacción diazoica descrita a continuación.

La capa de poliamida de película fina puede opcionalmente incluir polímeros higroscópicos sobre al menos una parte de su superficie. Dichos polímeros incluyen tensioactivos poliméricos, ácido poliacrílico, acetato de polivinilo, compuestos de óxido de polialquileño, compuestos de poli(oxazolona), poli(acrilamidas) y productos de reacción relacionados como los descritos en general en US 6280853; US 7815987; US 7918349 y US 7905361. En algunas realizaciones, dichos polímeros pueden mezclarse y/o hacerse reaccionar y pueden ser recubiertos o aplicados de otro modo a la membrana de poliamida a partir de una solución común, o aplicados secuencialmente.

Ejemplos

Ejemplo 1: las membranas de muestra se prepararon utilizando una línea de fabricación de membranas a escala piloto. Los soportes de polisulfona moldeados por colada a partir de soluciones de 16,5% en peso en dimetilformamida (DMF) y posteriormente se impregnaron en una solución acuosa de meta-fenilendiamina (mPD). El soporte resultante se desplazó por una mesa de reacción a velocidad constante mientras se aplicaba una capa fina, uniforme de una solución no polar de recubrimiento. La solución no polar de recubrimiento incluía un disolvente isoparafínico (ISOPAR L) y cloruro de trimesoilo (TMC). En muestras seleccionadas, la solución no polar de recubrimiento incluía además tributilfosfato (TBP) proporcionado en una relación estequiométrica con TMC. Se retiró el exceso de la solución no polar y la membrana de material compuesto resultante se pasó por depósitos de enjuague con agua y hornos de secado. El contenido de monómero se resume en la Tabla 1. Un resumen de una preparación simple se resume en la Tabla 2. Las láminas de membranas de muestra fueron a continuación o bien (i) almacenadas en agua desionizada hasta el ensayo; o (ii) sometidas a "tratamiento posterior" impregnándolas durante aproximadamente 15 minutos en una solución a 5-15°C preparada combinando 0,05% peso/volumen NaNO₂ y 0,1% peso/volumen de HCl y después de eso se enjuaga y se almacena en agua desionizada a temperatura ambiente hasta el ensayo. El ensayo se realizó utilizando una solución de NaCl 2000 ppm a temperatura ambiente, pH 8 y 150 psi. La media de flujo se expresa en GFD. Tal como se muestra por los resultados resumidos en la tabla 3, el tratamiento posterior de las muestras producidas utilizando un compuesto de trihidrocarbilo tuvo una mejora inesperada en el flujo sobre las membranas de control tratadas posteriormente comparables.

Tabla 1

Contenido de monómero	Serie A	Serie B	Serie C	Serie D	Serie E
mPD (%peso/vol)	2,5	3,5	3,5	3,5	4,5
TMC (%peso/vol)	0,15	0,15	0,19	0,23	0,15

Tabla 2

Serie de muestras	
1-(1, 2, 3, 4)a	Control (realizado mediante método consecuente con los contenidos de la patente de EE.UU. 4277344)
1-(1, 2, 3, 4)b	Control con "tratamiento posterior" (mediante método consecuente con la patente de EE.UU. 4888116)
1-(1, 2, 3, 4)c	Con TBP en relación estequiométrica de 1:1,5 con TMC (realizada mediante un método consecuente con la patente de EE.UU. 6878278)
1-(1, 2, 3, 4)d	Con TBP en la relación estequiométrica de 1:1,5 con TMC y "tratamiento posterior"

Tabla 3

Muestra	Flujo medio (GFD) (SD)	Paso de NaCl (%) (SD)	Contenido de carboxilato Disociado (moles/kg)	Contenido Azoico (%)	COOH/ amida	Relación de Dímero (%)
1-1a	11,8 (0,27)	1,8 (0,36)	0,11		0,12	1,67
1-1b*	11,7 (0,69)	2,19 (0,92)	0,13	1,13	0,14	1,90
1-1c	52,1(1,39)	1,50 (0,24)	0,06		0,13	1,46
1-1d*	68,1 (2,55)	1,77 (0,13)	0,07	0,83	0,10	3,26
1-2a	20,7 (0,36)	0,74 (0,08)	0,15		0,13	1,69
1-2b*	24 (0,36)	0,95 (0,08)	0,16	0,99	0,13	1,71
1-2e	36,2 (0,72)	0,63 (0,02)	0,10		0,10	1,54
1-2d*	48,3 (1,63)	0,73 (0,01)	0,16	0,88	0,09	3,18
1-3a	13,9 (0,44)	0,97 (0,07)	0,14		0,13	1,59
1-3b*	14,9 (0,56)	1,11 (0,03)	0,21	0,97	0,11	1,84
1-3e	40,7 (1,39)	0,75 (0,13)	0,13		0,09	1,50
1-3d*	52,7 (1,92)	0,92 (0,02)	0,16	0,87	0,09	3,73
1-4a	11,9 (1,16)	1,18(0,03)	0,18		0,10	1,93
1-4b*	11,9 (1,57)	1,21 (0,17)	0,21	1,01	0,12	1,86
1-4e	40,3 (0,84)	0,94 (0,08)	0,08		0,08	1,67
1-4d*	52,6 (1,94)	1,22 (0,09)	0,06	0,94	0,10	2,40
1-5a	22,6 (0,54)	0,65 (0,01)	0,10		0,11	1,47
1-5b*	27,6 (0,14)	0,63 (0,02)	0,11	1,07	0,12	1,62
1-5e	23,9 (0,49)	0,57 (0,06)	0,04		0,08	1,90
1-5d*	32,6 (0,39)	0,51 (0,01)	0,07	0,83	0,09	2,6

Las muestras sometidas a tratamiento posterior con ácido nitroso están indicadas con un asterisco (*).

- 5 Ejemplo 2: para ilustrar adicionalmente el impacto sinérgico de preparar membranas de poliamida de material compuesto con un compuesto de tri-hidrocarbilo y tratamiento posterior con ácido nitroso, se prepararon una serie de membranas utilizando una cantidad creciente de trietilfosfato (TEP) en fase acuosa. El contenido de mPD en la fase polar se fijó en 3,5% en peso y TMC en 0,26% en peso en la fase no polar. Las muestras se sometieron a tratamiento posterior y ensayo de la misma manera que se describe en los Ejemplos 1 y 2. Tal como se muestra por los resultados del ensayo resumidos en la Tabla 4, el tratamiento posterior de las muestras producidas utilizando un compuesto de trihidrocarbilo tuvo una mejora inesperada en el flujo sobre membranas comparables tratadas posteriormente sin un compuesto de trihidrocarbilo.
- 10

Tabla 4

Muestra	TEP (% en peso)	Media del Flujo (GFD)	Media del paso De NaCl (%)	Desviación Estándar (flujo medio)	Desviación Estándar (Media de Paso de NaCl)
2-1a	0	13,82	0,93	0,35	0,11%
2-1b*	0	15,38	1,79	0,66	0,27%
2-2a	0,03	18,64	0,87	0,55	0,12%
2-2b*	0,03	21,88	1,45	1,24	0,20%
2-3a	0,1	22,24	0,73	0,48	0,17%
2-3b*	0,1	27,11	1,13	0,54	0,15%
2-4a	0,3	31,94	0,63	0,43	0,09%
2-4b*	0,3	41,04	0,87	0,86	0,04%
2-5a	0,5	32,39	0,70	0,52	0,14%
2-5b*	0,5	43,37	1,01	1,50	0,36%
2-6a	0,75	32,43	0,60	0,28	0,08%
2-6b*	0,75	43,72	0,94	1,56	0,06%
2-7a	1	30,83	0,62	0,32	0,00%
2-7b*	1	41,75	1,20	1,11	0,14%
2-8a	2	19,04	5,18	0,81	0,53%
2-8b*	2	26,98	6,14	2,27	0,88%

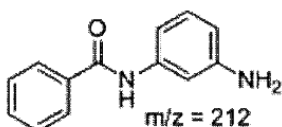
Las muestras sometidas a tratamiento posterior con ácido nitroso están indicadas con un asterisco (*).

REIVINDICACIONES

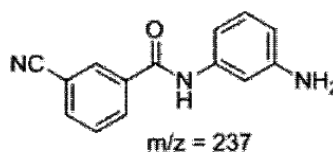
1. Una membrana de poliamida de material compuesto de película fina que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida de película fina caracterizada por poseer un contenido azoico (-N=N-) de 0,75% en peso a 0,95% en peso, según se mide por pirólisis con cromatografía de gases utilizando dicromato de amonio como patrón de calibración y sometiendo a pirólisis la capa de poliamida a 550°C durante 6 segundos; en donde el contenido azoico hace referencia a la cantidad de acoplamiento de diazonio y azoico que es el resultado de dos compuestos aromáticos acoplados por un grupo azoico (-N=N-),

5 y en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por producir una relación del dímero representado por la fórmula II con respecto al dímero representado por la fórmula III de 2,0% a 4,0% tras pirólisis a 10 650°C durante 6 segundos y medido por GC-MS.

Fórmula (II):



Fórmula (III):



2. La membrana según la reivindicación 1, en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por poseer un contenido azoico de 0,80% en peso a 0,90% en peso.

15 3. La membrana según la reivindicación 1, en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por producir una relación de dímeros de 2,4% a 4,0%.

4. La membrana según la reivindicación 1, en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por producir una relación de dímeros de 3,0% a 4,0%.

20 5. La membrana según la reivindicación 1, en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por poseer un contenido de carboxilato disociado menor que 0,18% ml/kg de poliamida según se mide por RBS a un pH 9,5.

6. La membrana según la reivindicación 1, en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por poseer un contenido de carboxilato disociado menor que 0,09% ml/kg de poliamida según se mide por RBS a un pH 9,5.

25 7. La membrana según la reivindicación 1, en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por poseer una relación de COOH/amida igual o menor que 0,10, según se mide por ATR IR.

8. La membrana según la reivindicación 1, en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por poseer una relación de COOH/amida igual o menor que 0,13, según se mide por ATR IR.

30 9. La membrana según la reivindicación 1, en donde la capa de poliamida de película fina se caracteriza además por poseer:

i) una relación de dímeros de 2,0% a 4,0%.

ii) un contenido de carboxilato disociado menor que 0,09 mol/kg de poliamida, y

iii) una relación de COOH/amida igual o menor que 0,10.

35

Fig. 1

