

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 849**

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/US2014/070305**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2015 WO15105636**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2014 E 14821447 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018 EP 3092060**

54 Título: **Membrana de poliamida compuesta con contenido azoico y alto contenido de ácido**

30 Prioridad:

09.01.2014 US 201461925520 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 849 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 compuesta con contenido azoico y alto contenido de ácido

Campo

5 La presente invención se refiere en general a membranas de poliamida compuestas junto con métodos para producir y utilizar las mismas.

Introducción

10 Las membranas de poliamida compuestas se utilizan en diversas separaciones de fluidos. Una clase común de membranas incluye un soporte poroso revestido con una capa de poliamida "de película delgada". Esta clase de membrana se designa comúnmente como membrana compuesta de película delgada (TFC). La capa de película delgada se puede formar mediante una reacción de policondensación interfacial entre monómeros de amina polifuncional (por ejemplo m-fenilendiamina) y de halogenuro de acilo polifuncional (por ejemplo cloruro de trimesoilo) que se aplican secuencialmente sobre el soporte a partir de soluciones inmiscibles, véase por ejemplo el documento US 4277344 De Cadotte. Los documentos US 4812270 y US 4888116 de Cadotte describen el tratamiento posterior de dichas membranas con ácido fosfórico o ácido nitroso. (Véanse también los documentos WO 2013/047398, US2013/0256215, US2013/0126419, US2012/0305473, US2012/0261332 y US2012/0248027). Los documentos WO2012/102942, WO2012/102943, WO2012/102944, WO2013/048765 y WO2013/103666 describen la adición de diversos monómeros que incluyen ácido carboxílico y grupos funcionales reactivos con amina en combinación con la adición de un compuesto de fosfato de tri-hidrocarbilo tal como se describe en el documento US 6878278 de Mickols. Todavía continúa la búsqueda de nuevas combinaciones de monómeros, aditivos y tratamientos posteriores que mejoren adicionalmente el rendimiento de las membranas de poliamida.

Compendio

25 La invención incluye una membrana de poliamida compuesta de película delgada que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida de película delgada caracterizada por que posee: i) un contenido azoico (-N=N-) de un 0,40% en peso a un 1,00% en peso, medido mediante pirólisis con cromatografía de gases; y ii) un contenido de carboxilato disociado de al menos 0,40 mol/kg de poliamida, medido mediante RBS con pH 9,5. Se describen muchas realizaciones, incluyendo aplicaciones para dichas membranas.

Breve descripción de los dibujos

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

30 Descripción detallada

35 La invención es aplicable a membranas de poliamida de lámina plana, tubulares y de fibras huecas útiles en diversas aplicaciones, incluyendo ósmosis directa (FO), ósmosis inversa (RO), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF), microfiltración (MF) y separaciones de fluidos retardadas por presión. No obstante, la invención es particularmente útil para membranas concebidas para separaciones por RO y NF. Las membranas compuestas para RO son relativamente impermeables a prácticamente todas las sales disueltas y normalmente rechazan más de aproximadamente un 95% de sales que tienen iones monovalentes tales como cloruro de sodio. Las membranas compuestas para RO también rechazan normalmente más de aproximadamente un 95% de compuestos inorgánicos así como moléculas orgánicas con pesos moleculares mayores de aproximadamente 100 dalton. Las membranas compuestas para NF son más permeables que las membranas compuestas para RO y normalmente rechazan menos de aproximadamente un 95% de las sales que tienen iones monovalentes, mientras que rechazan más de aproximadamente un 50% (y con frecuencia más de un 90%) de sales que tienen iones divalentes - dependiendo de la especie de ion divalente. Las membranas compuestas para NF también rechazan normalmente partículas de magnitud nanométrica así como moléculas orgánicas que tienen pesos moleculares mayores de aproximadamente 200 a 500 dalton (AMU).

45 Algunos ejemplos de membranas de poliamida compuestas incluyen una membrana compuesta en lámina plana que comprende una capa inferior (parte trasera) de una tela de refuerzo no tejida (por ejemplo un cañamazo de PET), una capa media de un soporte poroso que normalmente tiene un espesor de aproximadamente 25-125 μm , y una capa superior (parte delantera) que comprende una capa de poliamida de película delgada que normalmente tiene un espesor de menos de aproximadamente 1 micra, por ejemplo de 0,01 micras a 1 micra, pero más comúnmente de aproximadamente 0,01 a 0,1 μm . El soporte poroso consiste normalmente en un material polimérico que tiene tamaños de poro con una magnitud suficiente para permitir el paso de permeado esencialmente sin restricciones, pero no suficientemente grandes como para interferir en el acceso por encima de una capa de poliamida de película delgada formada sobre el mismo. Por ejemplo, el tamaño de poro del soporte preferiblemente está dentro del intervalo de aproximadamente 0,001 a 0,5 μm . Algunos ejemplos de soportes porosos incluyen los producidos con: 50 polisulfona, poliéter sulfona, poliimida, poliamida, polieterimida, poliacrilonitrilo, polimetacrilato de metilo, polietileno, polipropileno, y diversos polímeros halogenados tales como fluoruro de polivinilideno. Para aplicaciones de RO y NF,

el soporte poroso proporciona firmeza, pero ofrece poca resistencia al flujo de fluidos debido a su porosidad relativamente alta.

Debido a su delgadez relativa, la capa de poliamida se describe frecuentemente en términos de su cobertura de revestimiento o carga sobre el soporte poroso, por ejemplo de aproximadamente 2 a 5.000 mg de poliamida por metro cuadrado de área superficial del soporte poroso y más preferiblemente de aproximadamente 50 a 500 mg/m². La capa de poliamida se prepara preferiblemente mediante una reacción de policondensación interfacial entre un monómero de amina polifuncional y un monómero de halogenuro de acilo polifuncional sobre la superficie del soporte poroso, tal como se describe en los documentos US 4277344 y US 6878278. Más específicamente, la capa de membrana de poliamida se puede preparar mediante polimerización interfacial de un monómero de amina polifuncional con un monómero de halogenuro de acilo polifuncional (estando previsto que cada uno de estos conceptos se refiera al uso tanto de una sola especie como de múltiples especies), sobre al menos una superficie de un soporte poroso. Tal como se utiliza en la presente memoria, el término "poliamida" se refiere a un polímero que presenta enlaces de amida (-C(O)NH-) a lo largo de la cadena molecular. Los monómeros de amina polifuncional y de halogenuro de acilo polifuncional se aplican más comúnmente al soporte poroso por medio de una etapa de revestimiento a partir de solución, siendo aplicados normalmente el monómero de amina polifuncional a partir de una solución de base acuosa o polar y el halogenuro de acilo polifuncional a partir de una solución de base orgánica o no polar. Aunque no es necesario que las etapas de revestimiento sigan un orden específico, en primer lugar se aplica preferiblemente el monómero de amina polifuncional sobre el soporte poroso, seguido por el halogenuro de acilo polifuncional. El revestimiento se puede llevar a cabo por pulverización, revestimiento de película, laminado, o mediante el uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de revestimiento. La solución en exceso se puede retirar del soporte por chorro de aire, secadoras, hornos.

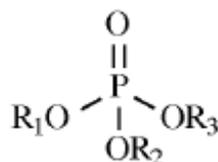
El monómero de amina polifuncional comprende al menos dos grupos amino primarios y puede ser aromático (por ejemplo m-fenilenodiamina (mPD), p-fenilenodiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,3,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol y xililenodiamina) o alifático (por ejemplo etilenodiamina, propilendiamina, ciclohexano-1,3-diamina y tris (2-diaminoetil) amina). La m-fenileno diamina (mPD) es una amina polifuncional particularmente preferente. El monómero de amina polifuncional se puede aplicar al soporte poroso como una solución polar. La solución polar puede contener de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 10% en peso y más preferiblemente de aproximadamente un 1 a aproximadamente un 6% en peso de monómero de amina polifuncional. En un grupo de realizaciones, las soluciones polares incluyen al menos un 2,5% en peso (por ejemplo de un 2,5 a un 6% en peso) del monómero de amina polifuncional. Una vez aplicada sobre el soporte poroso, la solución en exceso se puede retirar.

El monómero de halogenuro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos de halogenuro de acilo y preferiblemente ningún grupo funcional de ácido carboxílico, y puede ser aplicado a partir de un disolvente no polar, aunque el halogenuro de acilo polifuncional puede ser suministrado alternativamente a partir de una fase de vapor (por ejemplo, en caso de halogenuros de acilo polifuncionales que tengan suficiente presión de vapor). El halogenuro de acilo polifuncional no está sometido a ninguna limitación particular y se pueden utilizar halogenuros de acilo polifuncionales aromáticos o alicíclicos junto con combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos de halogenuros de acilo polifuncionales aromáticos incluyen: cloruro de acilo trimésico, cloruro de acilo tereftálico, cloruro de acilo isoftálico, cloruro de acilo bifenil dicarboxílico, y cloruro de acilo naftaleno dicarboxílico. Algunos ejemplos de halogenuros de acilo polifuncionales alicíclicos incluyen: cloruro de acilo ciclopropano tricarboxílico, cloruro de acilo ciclobutano tetracarboxílico, cloruro de acilo ciclopentano tricarboxílico, cloruro de acilo ciclopentano tetracarboxílico, cloruro de acilo ciclohexano tricarboxílico, cloruro de acilo tetrahidrofurano tetracarboxílico, cloruro de acilo ciclohexano dicarboxílico, cloruro de acilo ciclohexano dicarboxílico, cloruro de acilo tetrahidrofurano dicarboxílico. El cloruro de trimesoilo (TMC) es un halogenuro de acilo polifuncional preferente. El halogenuro de acilo polifuncional se puede disolver en un disolvente no polar dentro de un intervalo de aproximadamente el 0,01 al 10% en peso, preferiblemente del 0,05 al 3% en peso, y se puede suministrar como parte de una operación de revestimiento continuo. En un grupo de realizaciones en las que la concentración de monómero de amina polifuncional es menor del 3% en peso, la concentración de halogenuro de acilo polifuncional es menor del 0,3% en peso. Algunos disolventes adecuados son aquellos que pueden disolver el halogenuro de acilo polifuncional y que son inmiscibles con agua; por ejemplo parafinas (por ejemplo hexano, ciclohexano, heptano, octano, dodecano), isoparafinas (por ejemplo ISOPAR™ L), compuestos aromáticos (por ejemplo fluidos aromáticos Solvesso™, fluidos no desaromatizados Varsol™, benceno, benceno alquilado (por ejemplo tolueno, xileno, isómeros de trimetilbenceno, dietilbenceno)) e hidrocarburos halogenados (por ejemplo la serie FREON™, clorobenceno, di y triclorobenceno) o mezclas de los mismos. Algunos disolventes preferentes incluyen aquellos que apenas representan una amenaza para la capa de ozono y que son suficientemente seguros en términos de puntos de inflamación e inflamabilidad para ser sometidos a un procesamiento rutinario sin tomar precauciones especiales. Un disolvente preferente es ISOPARM™, disponible en Exxon Chemical Company. La solución no polar puede incluir constituyentes adicionales, incluyendo codisolventes, agentes de transferencia de fase, agentes solubilizadores, agentes de complejación y barredores de ácido, pudiendo servir los aditivos individuales para múltiples funciones. Algunos codisolventes representativos incluyen: benceno tolueno, xileno, mesitileno, etil benceno - éter dietilenglicol dimetilico, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butil carbitol™, laurato de metilo y acetona. Un barredor de ácido representativo incluye N,N-diisopropiletilamina (DIEA). La solución no polar también puede incluir pequeñas cantidades de agua u otros aditivos polares, pero preferiblemente en una

concentración menor que su límite de solubilidad en la solución no polar.

La solución polar o la solución no polar, o ambas, incluyen adicionalmente un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo tal como se representa mediante la Fórmula I.

Fórmula (I):



5

en donde "P" es fósforo, "O" es oxígeno y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente entre hidrógeno y grupos hidrocarbilo que comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que no más de uno de R₁, R₂ y R₃ sea hidrógeno. Preferiblemente, R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente entre grupos alifáticos y aromáticos. Los grupos alifáticos aplicables incluyen tanto especies ramificadas como especies no ramificadas, por ejemplo 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. Los grupos cíclicos y aromáticos pueden estar unidos al átomo de fósforo por medio de un grupo de enlace alifático, por ejemplo metilo, etilo, etc. Los grupos alifáticos y aromáticos arriba mencionados puede no estar sustituidos o estar sustituidos (por ejemplo sustituidos con metilo, etilo, propilo, hidroxilo, amida, éter, sulfona, carbonilo, éster, cianuro, nitrilo, isocianato, uretano, beta-hidroxi éster, etc.); no obstante, son preferibles los grupos alquilo no sustituidos que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Algunos ejemplos específicos de compuestos de fosfato de trihidrocarbilo incluyen: fosfato de trietilo, fosfato de tripropilo, fosfato de tributilo, fosfato de tripentilo, fosfato de trihexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de propil bifenilo, fosfato de dibutil fenilo, fosfato de butil dietilo, hidrógeno fosfato de dibutilo, hidrógeno fosfato de butil heptilo y fosfato de butil heptil hexilo. El compuesto específico seleccionado debería ser al menos parcialmente soluble en la solución a partir de la cual es aplicado. En los documentos US 6878278, US 6723241, US 6562266 y US 6337018 se describen ejemplos adicionales de compuestos de este tipo.

10

15

20

25

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

30

35

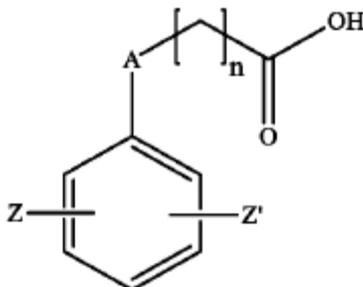
40

En un subgrupo de realizaciones preferente, la solución no polar incluye además un monómero con contenido de ácido que comprende un resto de C₂-C₂₀ hidrocarburo sustituido con al menos un grupo funcional de ácido carboxílico o una sal del mismo y al menos un grupo funcional reactivo con amina seleccionado entre: halogenuro de acilo, halogenuro de sulfonilo y anhídrido, siendo el monómero con contenido de ácido diferente al monómero de halogenuro de acilo polifuncional. En un grupo de realizaciones, el monómero con contenido de ácido comprende un resto de hidrocarburo aromático. Algunos ejemplos incluyen equivalentes dihidrolizados de los monómeros de halogenuro de acilo polifuncional arriba mencionados que incluyen dos o tres grupos de halogenuro de acilo, y equivalentes mono, di y trihidrolizados de los monómeros de halogenuro polifuncional que incluyen al menos cuatro restos reactivos con amina. Una especie preferente incluye ácido 3,5-bis(clorocarbonil)benzoico (es decir, cloruro de trimesoilo monohidrolizado o "mhTMC"). En los documentos WO 2012/102942 y WO 2012/102943 se describen ejemplos adicionales de monómeros (véase la Fórmula III, en la que los grupos reactivos con amina ("Z") se seleccionan entre halogenuro de acilo, halogenuro de sulfonilo y anhídrido). Algunas especies específicas que incluyen un resto de hidrocarburo aromático y un solo grupo reactivo con amina incluyen: cloruro de 3-carboxilbenzoílo, cloruro de 4-carboxilbenzoílo, anhídrido 4-carboxi ftálico y anhídrido 5-carboxi ftálico, y sales de los mismos.

Algunos ejemplos adicionales se representan mediante la Fórmula II.

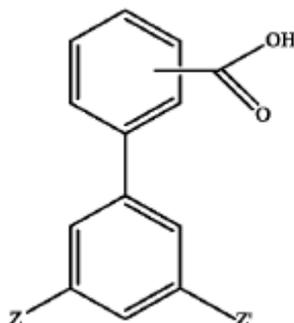
45

Fórmula (II):



- en donde A se selecciona entre: oxígeno (por ejemplo -O-); amino (-N(R)-), en donde R se selecciona entre un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo arilo, cicloalquilo, alquilo (sustituido o no sustituido, pero preferiblemente alquilo que tiene de 1 a 3 átomos de carbono con o sin sustituyentes tales como grupos halógeno y carboxilo); amida (-C(O)N(R)- con carbono o nitrógeno conectado al anillo aromático y en donde R es tal como se ha definido más arriba; carbonilo (-C(O)-); sulfonilo (-SO₂); o no está presente (por ejemplo, tal como está representado en la Fórmula III); n es un número entero de 1 a 6, o todo el grupo es un grupo arilo; Z es un grupo funcional reactivo con amina seleccionado entre: halogenuro de acilo, halogenuro de sulfonilo y anhídrido (preferiblemente halogenuro de acilo); Z' se selecciona entre los grupos funcionales descritos por Z junto con hidrógeno y ácido carboxílico. Z y Z' pueden estar independientemente en posiciones meta u orto con respecto al sustituyente A en el anillo. En un grupo de realizaciones, n es 1 o 2. En otro grupo más de realizaciones, Z y Z' son iguales (por ejemplo, las dos son grupos de halogenuro de acilo). En otro grupo de realizaciones, A se selecciona entre grupos alquilo y alcoxi que tienen de 1 a 3 átomos de carbono. Algunas especies representativas incluyen:
- 5 ácido 2-(3,5-bis(clorocarbonil)fenoxi)acético, ácido 3-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)propanoico, ácido 2-((1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)oxi)acético, ácido 3-(1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)propanoico, ácido 2-(3-(clorocarbonil)fenoxi)acético, ácido 3-(3-(clorocarbonil)fenil)propanoico, ácido 3-((3,5bis(clorocarbonil)fenil)sulfonil)propanoico, ácido 3-((3-(clorocarbonil)fenil)sulfonil)propanoico, ácido 3-((1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)sulfonil)propanoico, ácido 3-((1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)amino)propanoico, ácido 3-((1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)(etil)amino)propanoico, ácido 3-((3,5-bis(clorocarbonil)fenil)amino)propanoico, ácido 3-((3,5-bis(clorocarbonil)fenil)(etil)amino)propanoico, ácido 4-(4-(clorocarbonil)fenil)-4-oxobutanoico, ácido 4-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)-4-oxobutanoico, ácido 4-(1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofuran-5-il)-4-oxobutanoico, ácido 2-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)acético, ácido 2-(2,4-bis(clorocarbonil)fenoxi)acético, ácido 4-((3,5-bis(clorocarbonil)fenil)amino)-4-oxobutanoico, ácido 2-((3,5-bis(clorocarbonil)fenil)amino)acético, ácido 2-(N-(3,5-bis(clorocarbonil)fenil)acetamido)acético, ácido 2,2'-((3,5-bis(clorocarbonil)fenil)azanodii)diacético, N-[(1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranil)carbonil]-glicina, ácido 4-[(1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranil)carbonil]amino]-benzoico, ácido 1,3-dihidro-1,3-dioxo-4-isobenzofurano propanoico, ácido 5-[(1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranil)carbonil]amino]-1,3-bencenodicarboxílico y ácido 3-[(1,3-dihidro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranil)sulfonil]-benzoico.
- 10 Otra realización se representa mediante la Fórmula III.

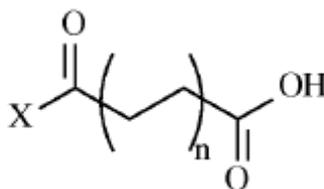
Fórmula (III):



en donde el grupo de ácido carboxílico puede estar situado en posición meta, para u orto sobre anillo de fenilo.

- Algunos ejemplos representativos en los que el resto de hidrocarburo es un grupo alifático se representan mediante la Fórmula IV.

Fórmula (IV):



en donde X es un halógeno (preferiblemente cloro) y n es un número entero de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10. Algunas especies representativas incluyen: ácido 4-(clorocarbonil)butanoico, ácido 5-(clorocarbonil)pentanoico, ácido 6-(clorocarbonil)hexanoico, ácido 7-(clorocarbonil)heptanoico, ácido 8-(clorocarbonil)octanoico, ácido 9-(clorocarbonil)nonanoico, ácido 10-(clorocarbonil)decanoico, ácido 11-cloro-11-oxoundecanoico, ácido 12-cloro-12-oxododecanoico, ácido 3-(clorocarbonil)ciclobutano carboxílico, ácido 3-(clorocarbonil)ciclopentano carboxílico, ácido 2,4-bis(clorocarbonil)ciclopentano carboxílico, ácido 3,5-bis(clorocarbonil)ciclohexano carboxílico, y ácido 4-(clorocarbonil)ciclohexano carboxílico. Aunque los grupos de halogenuro de acilo y de ácido carboxílico se muestran en posiciones terminales, uno de ellos o ambos pueden estar situados en posiciones alternativas a lo largo de la cadena alifática. Aunque no se muestra en la Fórmula (IV), el monómero con contenido de ácido puede incluir grupos adicionales de ácido carboxílico y de halogenuro de acilo.

Algunos ejemplos representativos de monómeros con contenido de ácido que incluyen al menos un grupo anhídrido y al menos un grupo de ácido carboxílico incluyen: ácido 3,5-bis(((butoxicarbonil)oxi)carbonil)benzoico, ácido 1,3-dioxo-1,3-dihidroisobenzofurano-5-carboxílico, ácido 3-(((butoxicarbonil)oxi)carbonil)benzoico, y ácido 4-(((butoxicarbonil)oxi)carbonil)benzoico.

El intervalo de concentraciones superior del monómero con contenido de ácido puede estar limitado por su solubilidad dentro de la solución no polar y depende de la concentración del compuesto de fosfato de trihidrocarbilo, es decir, se cree que el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo sirve como un solubilizador para el monómero con contenido de ácido dentro del disolvente no polar. En la mayoría de las realizaciones, el límite de concentración superior es menor de un 1% en peso. En un grupo de realizaciones, el monómero con contenido de ácido está previsto en la solución no polar en una concentración de al menos un 0,01% en peso, un 0,02% en peso, un 0,03% en peso, un 0,04% en peso, un 0,05% en peso, un 0,06% en peso, un 0,07% en peso, un 0,08% en peso, un 0,1% en peso o incluso un 0,13% en peso mientras sigue siendo soluble en solución. En otro grupo de realizaciones, la solución no polar comprende de un 0,01 a un 1% en peso, de un 0,02 a un 1% en peso, de un 0,04 a un 1% en peso o de un 0,05 a un 1% en peso del monómero con contenido de ácido. La inclusión del monómero con contenido de ácido durante la polimerización interfacial entre los monómeros de amina y de halogenuro de acilo polifuncionales resulta en una membrana que presenta un mejor rendimiento. Y, a diferencia de las reacciones posteriores a la hidrólisis que se pueden producir sobre la superficie de la capa de poliamida de película delgada, se cree que la inclusión del monómero con contenido de ácido durante la polimerización interfacial resulta en una estructura de polímero que está modificada beneficiosamente en toda la capa de película delgada.

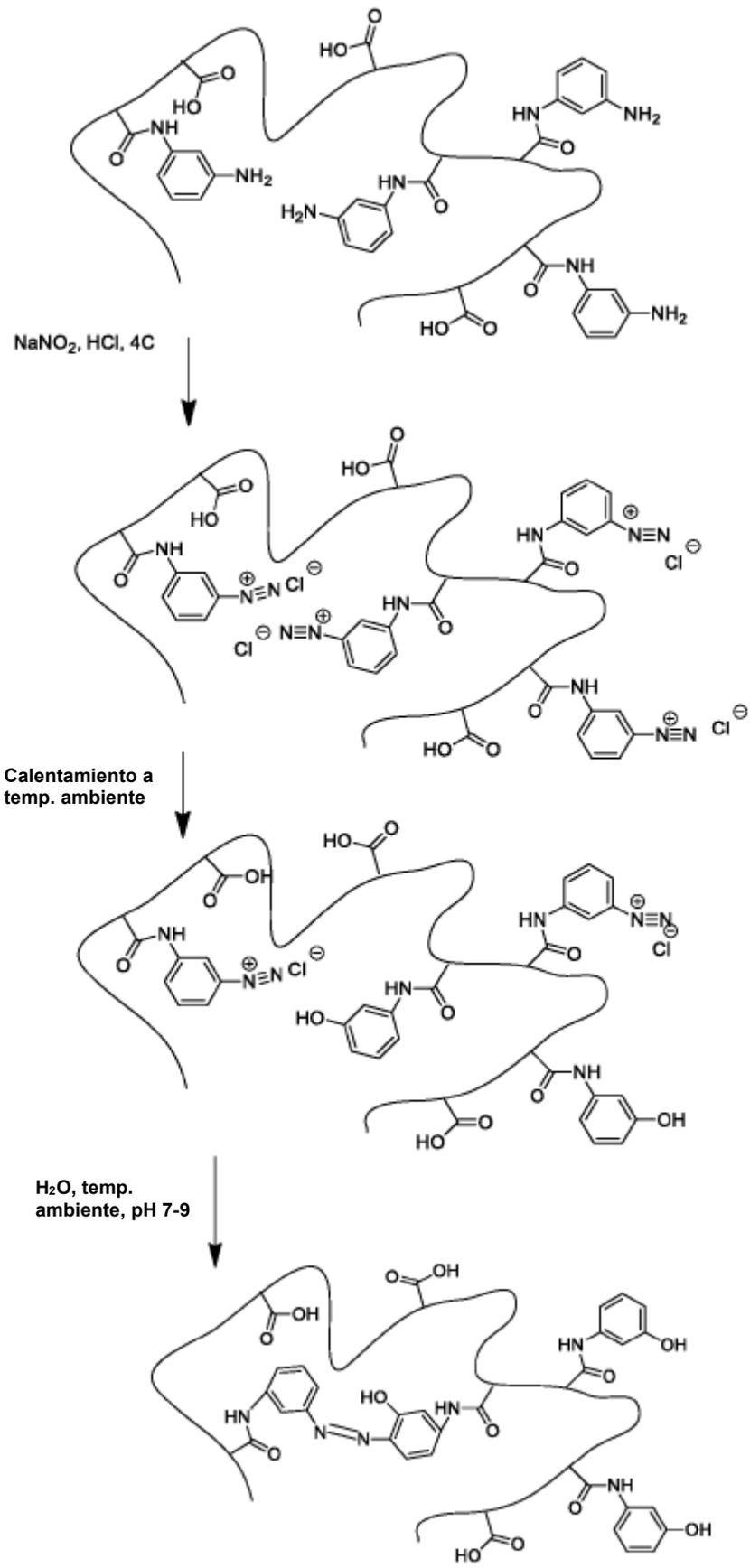
Una vez que han entrado en contacto entre sí, los monómeros de halogenuro de acilo polifuncional y de amina polifuncional reaccionan en su superficie interfacial formando una capa o película de poliamida. Esta capa, frecuentemente designada como una "capa de discriminación" o "capa de película delgada" de poliamida, proporciona a la membrana compuesta sus medios principales para separar soluto (por ejemplo sales) de disolvente (por ejemplo alimentación acuosa). El tiempo de reacción de los monómeros de halogenuro de acilo polifuncional y de amina polifuncional puede ser de menos de un segundo, pero los tiempos de contacto están normalmente dentro de un intervalo de aproximadamente 1 a 60 segundos. La retirada del disolvente en exceso se puede lograr lavando la membrana con agua y secándola después a temperaturas elevadas, por ejemplo de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 120 °C, aunque se puede utilizar un secado al aire a temperaturas ambiente. No obstante, para los objetivos de la presente invención es preferible simplemente lavar la membrana con agua (por ejemplo sumergirla en agua) y no permitir que se seque, y opcionalmente guardarla en un estado húmedo. Una vez formada, la capa de poliamida se expone a ácido nitroso. En el documento US 4888116 se describen diversas técnicas. Se cree que el ácido nitroso reacciona con los grupos amino primarios residuales presentes en la capa de discriminación de poliamida formando grupos de sal de diazonio. Al menos una parte de estos grupos de sal de diazonio se hidrolizan formando grupos fenol o reticulaciones azoicas a través de copulación diazoica. Aunque la solución acuosa puede incluir ácido nitroso, preferiblemente incluye reactivos que forman ácido nitroso *in situ*, por ejemplo un nitrito de metal alcalino en una solución ácida o ácido sulfúrico de nitrosilo. Dado que el ácido nitroso es volátil y propenso a descomposición, preferiblemente se forma mediante reacción de un nitrito de metal alcalino en una solución ácida en contacto con la capa de discriminación de poliamida. Por regla general, si el pH de la solución acuosa es menor de aproximadamente 7 (preferiblemente menor de aproximadamente 5), un nitrito de metal alcalino reaccionará liberando ácido nitroso. Para la formación de ácido nitroso es especialmente preferente un nitrito de sodio que ha reaccionado con ácido clorhídrico o sulfúrico en una solución acuosa. La solución acuosa puede incluir además agentes humectantes o tensioactivos. La concentración del ácido nitroso en la solución acuosa está preferiblemente entre un 0,01 y un 1% en peso. Por regla general, el ácido nitroso es más soluble a 5 °C que a 20 °C

5 y es posible utilizar concentraciones algo más altas de ácido nitroso a temperaturas más bajas. Estas concentraciones más altas pueden ser utilizadas siempre que ello no afecte negativamente a la membrana y que las soluciones se puedan manipular con seguridad. En general es preferible no utilizar concentraciones de ácido nitroso mayores de aproximadamente un medio (0,5) por ciento debido a las dificultades que implica la manipulación de estas soluciones. Preferiblemente, el ácido nitroso está presente en una concentración de aproximadamente un 0,1 por ciento en peso o menos debido a su solubilidad limitada a presión atmosférica. La temperatura a la que la membrana se pone en contacto puede variar dentro un intervalo amplio. Ya que el ácido nitroso no es particularmente estable, por regla general es deseable utilizar temperaturas de contacto dentro del intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 30 °C, siendo preferibles temperaturas dentro del intervalo de 0 °C a aproximadamente 20 °C. Las temperaturas superiores a este intervalo pueden aumentar la necesidad de ventilación o de presión superatmosférica sobre la solución en tratamiento. Las temperaturas inferiores al intervalo preferente generalmente conducen a una reducción de las tasas de reacción y de difusión.

15 La reacción entre el ácido nitroso y los grupos amino primarios tiene lugar de forma relativamente rápida una vez que el ácido nitroso se ha difundido dentro de la membrana. El tiempo necesario para que se produzcan la difusión y la reacción deseada dependerá de la concentración de ácido nitroso, de una eventual humectación previa de la membrana, de la concentración de grupos amino primarios presentes y de la temperatura a la que se produce el contacto. Los tiempos de contacto pueden variar de unos minutos a unos días. El tiempo de reacción óptimo se puede determinar fácilmente de forma empírica para una membrana y un tratamiento particulares.

20 Una técnica de aplicación preferente implica el paso de 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 se agota el ácido nitroso del medio de tratamiento, puede ser repuesto y el medio puede ser reciclado a la superficie de la membrana para un tratamiento adicional. También se pueden utilizar tratamientos por lotes. La técnica específica para la aplicación de ácido nitroso acuoso no está sometida a ninguna limitación particular e incluye pulverización, revestimiento de película, laminado, o mediante el uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de revestimiento. Una vez tratada, la membrana se puede lavar con agua y guardar en húmedo o en seco antes de su uso. Para las aplicaciones por RO y por NF, las membranas tratadas con ácido nitroso presentan preferiblemente un rechazo de al menos un 2% cuando se ensayan utilizando una solución acuosa de NaCl (250 ppm) a 25 °C y 70 psi.

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



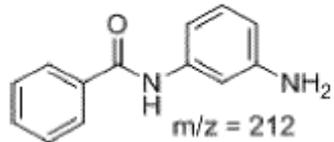
La capa de poliamida de película delgada de las membranas en cuestión tiene preferiblemente un contenido azoico (-N=N-) de un 0,40% a un 1,00% o de un 0,40% a un 0,75% de contenido azoico. Tal como se utiliza en la presente memoria, el concepto "contenido azoico" se refiere a la cantidad de copulación de diazonio (copulación diazoica y copulación azoica) resultante de dos compuestos aromáticos que se copulan mediante un grupo -N=N-. Unos cationes de diazonio, generados mediante tratamiento de una amina aromática con ácido nitroso o con un ácido mineral más fuerte, pueden participar como un electrófilo en una reacción de sustitución aromática electrofílica. El centro de la reacción electrofílica es el nitrógeno terminal del grupo -N=N⁺ en una reacción de copulación con anilinas o fenoles. Como resultado de ello, dos compuestos aromáticos se copulan mediante un grupo -N=N-. La reacción resultante se denomina copulación de diazonio, estando ilustrado más arriba un esquema de reacción representativo de la misma. La pirólisis con cromatografía de gases es la técnica preferente para medir el contenido azoico de la capa de poliamida de película delgada. A modo de ejemplo, el contenido azoico de la capa de poliamida de película delgada se puede determinar utilizando un pirolizador Frontier Lab 2020iD montado sobre un Agilent 6890GC con un 30 m X 0,32 mm 10 mm Molsieve 5Å PLOT de Agilent conectado a un detector de conductividad térmica (TCD). Como patrón de calibración se utiliza dicromato de amonio (NH₄Cr₂O₇), que después de degradación térmica a 600 °C produce un mol de N₂. Una solución de patrón de calibración se prepara disolviendo aproximadamente 10 mg de NH₄Cr₂O₇ en 10 ml de agua. Para preparar las soluciones de calibración, 2, 3, 4 y 5 µl de la solución patrón se depositan en los recipientes de muestras y se utiliza una rutina lineal según el método de mínimos cuadrados para desarrollar un factor de respuesta. Los patrones se someten a pirólisis a 600 °C durante 6 segundos. Las capas de refuerzo y de polisulfona de la membrana de poliamida compuesta se retiran (se deslaminan) y la membrana resultante se pesa en recipientes de muestras en torno a 200 µg y se pirolizan a 550 °C durante 6 segundos utilizando el modo de acción simple. El peso de la muestra se utiliza para determinar el porcentaje en peso de N₂ liberado de las membranas, que corresponde al porcentaje en peso de enlaces azoicos (-N=N-) en las membranas. En cuanto a las condiciones de la cromatografía de gases, las columnas se mantienen con un flujo constante de 1,8 ml/min de helio, presentando el inyector una relación de división de 30:1 a 280 °C. El horno se programa a partir de 38 °C durante 1 minuto y de 38 a 200 °C a razón de 25 °C por minuto. El 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 la sección Ejemplos.

La capa de poliamida de película delgada se caracteriza por tener un contenido de carboxilato disociado de al menos 0,4 moles/kg y en algunas realizaciones de al menos 0,45 moles/kg de poliamida con pH 9,5, medido a través de una técnica de medición por Retrodifusión Rutherford (RBS). En otras realizaciones, la capa de película delgada tiene un contenido de carboxilato disociado de 0,4 a 0,50 moles/kg. A modo de ejemplo específico de la técnica de RBS, unas membranas de muestra (2,54 cm (1 pulgada) x 15,24 cm (6 pulgadas)) se hierven durante 30 minutos en agua desionizada (800 ml) y después se disponen en una solución 50/50 p/p de metanol y agua (800 ml) para dejarlas en remojo a lo largo de la noche. A continuación, unas muestras de estas membranas con un tamaño de 2,54 cm x 2,54 cm (1 pulgada x 1 pulgada) se sumergen en 20 ml de una solución 1 x 10⁻⁴ M de AgNO₃ con el pH ajustado a 9,5 durante 30 minutos. Unos recipientes que contienen iones de plata se envuelven con cinta para limitar la exposición a la luz. Después de un remojo en la solución de iones de plata, la plata no ligada se retira remojando las membranas en 2 partes alícuotas limpias de 20 ml de metanol seco durante 5 minutos en cada caso. Por último, las membranas se dejan secar en una atmósfera de nitrógeno durante un mínimo de 30 minutos. Las muestras de membrana se montan sobre una cinta de doble cara térmica y eléctricamente conductiva, que a su vez se ha montado previamente en una oblea de silicio que actúa como sumidero de calor. La cinta es preferiblemente Chromerics Termattach T410 o una cinta de cobre 3M. Las mediciones por RBS se obtienen con un acelerador Van de Graff (High Voltage Engineering Corp., Burlington, MA); haz A 2 Me V He⁺ 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 difusión de 150°, y corriente de haz de 40 nanoamperios (nAmp). Las muestras de membrana se montan sobre una plataforma de muestras móvil que se mueve continuamente durante las mediciones. Este movimiento permite mantener la fluencia de iones por debajo de 3 x 10¹⁴ He⁺/cm². El análisis de los espectros obtenidos a partir de la RBS se lleva a cabo utilizando SIMNRA[®], un programa de simulación comercialmente disponible. Su uso para derivar la composición elemental a partir de análisis por RBS de membranas de RO/NF está descrito por Coronell, *et. al. J. of Membrane Sci.* 2006, 282, 71-81 y *Environmental Science & Technology* 2008, 42(14), 5260-5266. Se pueden obtener datos utilizando el programa de simulación SIMNRA[®] para ajustar un sistema de dos capas, una capa de polisulfona gruesa debajo de una capa de poliamida delgada, y para el ajuste de un sistema de tres capas (polisulfona, poliamida, y revestimiento superficial) se puede utilizar la misma estrategia. La composición de fracción atómica de las dos capas (polisulfona antes de añadir la capa de poliamida, y la superficie de la capa de poliamida TFC final) se mide primero mediante XPS para proporcionar límites a los valores de ajuste. Dado que la XPS no puede medir hidrógeno, se utiliza una relación H/C a partir de las fórmulas moleculares propuestas de los polímeros, 0,667 para polisulfona y un intervalo de 0,60 - 0,67 se utiliza para poliamida. Aunque las poliamidas tituladas con nitrato de plata solo introducen una pequeña cantidad de plata, la sección transversal de difusión para la plata es sustancialmente más alta que en los otros elementos con número atómico bajo (C, H, N, O, S) y el tamaño del pico es desproporcionadamente grande con respecto a los otros a pesar de estar presente en una concentración mucho más baja, proporcionando así una buena sensibilidad. La concentración de plata se determina utilizando la estrategia de modelado de dos capas en SIMNRA[®] fijando la composición de la polisulfona y ajustando el pico de plata mientras se mantiene una ventana estrecha de 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

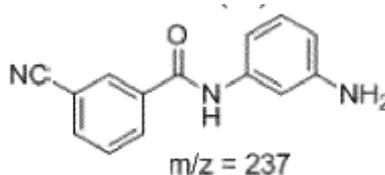
directo de la concentración molar de carboxilato disponible para enlazar plata con el pH de las condiciones de ensayo. Los moles de grupos de ácido carboxílico por unidad de superficie de membrana son indicativos de la cantidad de interacciones observadas de una especie que pasa a través de la membrana, y por lo tanto una cantidad mayor influirá favorablemente en el paso de sal. Este valor se puede calcular multiplicando el contenido de carboxilato medido por un espesor medido y por la densidad de poliamida. Alternativamente, la cantidad de carboxilato por unidad de superficie de membrana (moles/m²) se puede determinar más directamente mediante métodos que miden el metal complejado total dentro de un área conocida. En Tiraferri, et. al., *Journal of Membrane Science*, 2012, **389**, 499-508, se describen estrategias en las que se utilizan tanto acetato de uranilo como colorante O de azul de toluidina. En Wei Xie, et al., *Polymer, Volumen 53, Número 7, 22 de marzo de 2012, Páginas 1581-1592* se describe una estrategia para determinar el contenido de catión complejado (sodio o potasio) en membranas mediante calcinación de polímeros. A continuación se describe un método preferente para determinar la cantidad de carboxilato disociado con pH 9,5 por unidad de superficie de membrana para una membrana de poliamida de película delgada. Una muestra de membrana se hierve durante 30 minutos en agua desionizada, después se dispone en una solución al 50% en peso de metanol en agua para dejarla en remojo a lo largo de la noche. A continuación, la muestra de membrana se sumerge en una solución 1×10^{-4} de AgNO₃ con el pH ajustado a 9,5 con NaOH durante 30 minutos. Después de un remojo en la solución de iones de plata, la plata no ligada se retira remojando las membranas dos veces en metanol seco durante 30 minutos. La cantidad de plata por unidad de superficie se determina preferiblemente por calcinación, de acuerdo con la descripción de Wei, y redisolución para medición por ICP.

La pirólisis de la capa de poliamida de película delgada a 650 °C resulta en una relación de respuestas de un detector de ionización de llama para fragmentos producidos a 212 m/z y 237 m/z igual o mayor que un 2% (es decir, 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 están representados por las Fórmulas V y VI, respectivamente.

Fórmula (V):



Fórmula (VI)



Se cree que la relación de fragmentos (Fórmula V : Fórmula VI) es indicativa de estructuras de polímero que proporcionan un flujo mejorado. Con referencia a la Figura 1, la investigación ha mostrado que el fragmento de dímero a 212 m/z se forma predominantemente durante temperaturas de pirólisis inferiores a 500 °C, mientras que el fragmento de dímero a 237 m/z se forma predominantemente a temperaturas de pirólisis superiores a 500 °C. Esto indica que el fragmento de dímero a 212 procede de grupos finales en los que prevalece la escisión únicamente de enlaces simples, y que el fragmento de dímero a 237 procede sustancialmente de la masa interior en la que se producen escisiones y reducción de enlaces múltiples. Por lo tanto, la relación del fragmento de dímero a 212 m/z con respecto al fragmento de dímero a 237 m/z se puede utilizar como una medida de conversión relativa. Dicho de otro modo, las relaciones de dímeros (212 m/z : 237 m/z) más grandes son indicativas de una estructura reticular menos ramificada, que en teoría produce menos barreras morfológicas para el transporte y por consiguiente un mayor flujo.

Se llevó a cabo una metodología de pirólisis preferente utilizando un pirolizador Frontier Lab 2020iD montado sobre un Agilent 6890 GC de acuerdo con las condiciones del fabricante Frontier Lab. La detección de áreas de pico se llevó a cabo utilizando un detector de ionización de llama (FID). Las muestras de membrana se pesaron en recipientes de acero inoxidable revestidos con sílice de Frontier Lab utilizando una microbalanza Mettler E20 capaz de medir hasta 0,001 mg. Los objetivos de peso de las muestras eran de 200 µg +/- 50 µg. La pirólisis se llevó a cabo soltando el recipiente de muestras dentro del horno ajustado a 650 °C durante 6 segundos en un modo de acción simple. La separación se realizó utilizando un 30M X 0,25 mm id con una columna de fase interna de 1 µm de fenil metil 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 un 30M X 0,25 mm, fase de 1 µm de dimetil polisiloxano al 5% (Varian FactorFour VF-5MS CP8946). Puerto de inyección 320 °C. Puerto de detector: 320 °C. Relación de flujo de inyector de división de 50:1. Condiciones de horno GC: de 40 °C a 110 °C a razón de 5 °C por minuto, de 110 °C a 320 °C a razón de 20 °C/minuto, 320 °C durante 10 minutos. Gas portador de helio con flujo constante de 0,6 ml/minuto (17 cm/segundo) que proporciona una contrapresión de 8,0 psi. Flujos de gases de detector: H₂ a 40 ml/minuto, aire a 400 ml/minuto, reposición de He a 30 ml/minuto.

Las áreas de pico del fragmento a 212 m/z y del fragmento a 237 m/z se normalizan con respecto al peso de la muestra. Las áreas de pico normalizadas se utilizan para determinar la relación de fragmentos a 212 m/z con respecto a fragmentos a 237 m/z. Además, el área de pico normalizada del fragmento a 212 m/z se divide entre la suma de las áreas de pico normalizadas para todos los otros fragmentos, lo que proporciona una fracción del fragmento a 212 m/z en relación con la poliamida y comúnmente se anota como una composición porcentual

multiplicando por 100. Esta metodología se utilizó para determinar el contenido de dímeros indicado para las muestras en la sección Ejemplos. Este valor es igual o mayor que un 2,0%, un 2,6%, un 2,7%, un 3,0%, un 3,2 y un 3,5%; y menor de un 4%. Los intervalos preferentes incluyen: de un 2,0% a un 4,0%, de un 2,6% a un 4,0%, de un 2,7% a un 4,0% y de un 3,0% a un 4,0%.

5 Una desventaja potencial con respecto a las membranas de alta carga tal como se describen en la literatura (WO2012/102942, WO2012/102943, WO2012/102944, WO2013/048765 y WO2013/103666) consiste en su alto paso de NaCl con valores pH neutros y bajos. Se cree que esto se debe a la formación de una estructura de poliamida más abierta asociada con niveles muy altos de contenido de carboxilato disociado. Inesperadamente se ha demostrado que un tratamiento posterior de dichas membranas mediante química de diazotización restaura unas
10 cualidades de paso de NaCl aceptables de tal modo que la membrana resultante muestra un paso de NaCl aceptable tanto con valores pH neutros como con valores pH bajos.

15 La capa de poliamida de película delgada puede incluir opcionalmente polímeros higroscópicos al menos sobre una parte de su superficie. Dichos polímeros incluyen agentes tensioactivos poliméricos, ácido poliacrílico, acetato de polivinilo, compuestos de óxido de polialquileno, compuesto de poli(oxazolona), poliacrilamidas y productos de reacción relacionados, tal como se describen en general en los documentos US 6280853; US 7815987; US 7918349 y US 7905361. En algunas realizaciones, dichos polímeros se pueden mezclar y/o someter a reacción y se pueden aplicar por revestimiento o de otro modo sobre la membrana de poliamida a partir de una solución común, o se pueden aplicar secuencialmente.

Ejemplos

20 Se prepararon membranas de muestra utilizando una línea de fabricación de membranas a escala piloto. A partir de soluciones al 16,5% en peso en dimetilformamida (DMF) se moldearon soportes de polisulfona, que a continuación se remojaron en una solución acuosa al 3,5% en peso de meta-fenileno diamina (mPD). El soporte resultante se desplazó después a través de una mesa de reacción a velocidad constante mientras se aplicaba una capa delgada uniforme de una solución de revestimiento no polar. La solución de revestimiento no polar incluía un disolvente isoparafínico (ISOPAR L), cloruro de ácido trimesoílico (TMC), fosfato de tributilo (TBP) previsto en una relación estequiométrica 1:1,3 con TMC, y cantidades variables de ácido 1-carboxi-3,5-bis(clorocarbonil)benzoico (mh-TMC). El contenido total de monómero de cloruro de ácido de cada muestra se mantuvo en un 0,20% en peso/volumen. La solución no polar en exceso se retiró y la membrana compuesta resultante se pasó a través de depósitos de lavado con agua y hornos de secado. Después, las láminas de membrana de muestra bien (i) se guardaron en agua desionizada hasta los ensayos, bien (ii) se "sometieron a tratamiento posterior" remojándolas durante aproximadamente 15 minutos en una solución a 5-15 °C preparada combinando un 0,05% en p/v de NaNO₂ y un 0,1% en p/v de HCl, y después se lavaron y se guardaron en agua desionizada a temperatura ambiente hasta los ensayos. Los ensayos se realizaron utilizando una solución de 2.000 ppm de NaCl a temperatura ambiente, pH 8 y 150 psi. El flujo medio aritmético se expresa en GFD. Tal como muestran los resultados de ensayo resumidos en la
35 Tabla 1, el tratamiento posterior de muestras producidas utilizando un compuesto de trihidrocarbilo y un monómero de ácido carboxílico condujo a una mejora inesperada del flujo con respecto a membranas de control comparables. Las muestras de acuerdo con la invención son 4b y 5b. Todos los demás ejemplos son ejemplos comparativos.

Tabla 1

Muestra	mhTMC % en (p/v)	Flujo medio (SD)	Paso medio de NaCl (%) (SD)	Contenido de carboxilato disociado (mmoles/g)	Contenido azoico (%)	Relación de dímeros
1a	0	40,31 (2,24)	0,84 (0,04)	0,13		1,68
1b	0	44,50 (0,42)	0,98 (0,22)	0,26	0,53%	2,50
2a	0,01	40,56 (0,89)	0,73 (0,15)	0,24		1,66
2b	0,01	44,39 (3,40)	0,65 (0,08)	0,19	0,58%	2,46
3a	0,02	41,42 (0,27)	0,66 (0,07)	0,32		1,76
3b	0,02	46,38 (1,34)	0,53 (0,03)	0,30	0,53%	2,68

ES 2 690 849 T3

Muestra	mhTMC % en (p/v)	Flujo medio (SD)	Paso medio de NaCl (%) (SD)	Contenido de carboxilato disociado (mmoles/g)	Contenido azoico (%)	Relación de dímeros
4a	0,04	45,23 (0,79)	0,73 (0,04)	0,40		1,88
4b	0,04	47,84 (1,57)	0,57 (0,13)	0,45	0,44%	2,76
5a	0,06	55,28 (0,57)	2,00 (0,03)	0,47		2,21
5b	0,06	53,10 (1,36)	0,66 (0,06)	0,49	0,44%	3,68

"b" muestras sometidas a tratamiento posterior con ácido nitroso.

REIVINDICACIONES

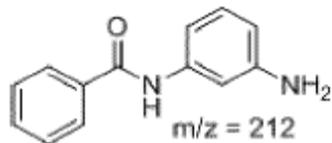
1. Una membrana de poliamida compuesta de película delgada que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida de película delgada, caracterizada por la posesión de:

5 i) un contenido azoico (-N=N-) de un 0,40% en peso a un 1,00% en peso, medido mediante pirólisis con cromatografía de gases utilizando dicromato de amonio como patrón de calibración y pirolizando la capa de poliamida a 550 °C durante 6 segundos, y

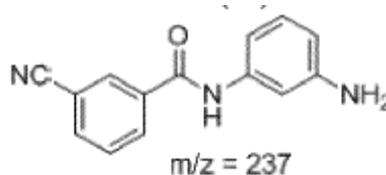
ii) un contenido de carboxilato disociado de al menos 0,40 mol/kg de poliamida, medido mediante RBS con pH 9,5; y

10 en la que la capa de poliamida de película delgada se caracteriza además por la producción de una relación del dímero representado por la Fórmula V con respecto al dímero representado por la Fórmula VI de un 2,0% a un 4,0% después de pirólisis a 650 °C durante 6 segundos, medido mediante GC MS.

Fórmula (V):



Fórmula (VI)



2. La membrana de la reivindicación 1, en la que la capa de poliamida de película delgada se caracteriza además por la posesión de un contenido de carboxilato disociado de al menos 0,45 mol/kg de poliamida.

15 3. La membrana de la reivindicación 1, en la que la capa de poliamida de película delgada se caracteriza además por la producción de una relación de los dímeros de un 2,6% a un 4,0%.

4. La membrana de la reivindicación 1, en la que la capa de poliamida de película delgada se caracteriza además por la producción de una relación de los dímeros de un 2,7% a un 4,0%.

20 5. La membrana de la reivindicación 1, en la que la capa de poliamida de película delgada se caracteriza además por la producción de una relación de los dímeros de un 3,0% a un 4,0%.

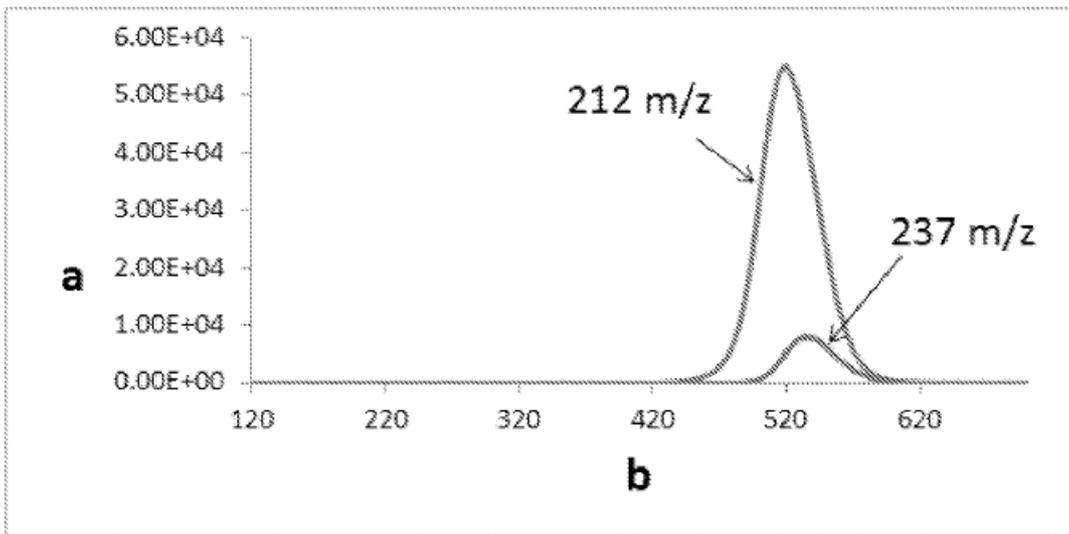


Fig. 1