

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 238**

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: **05.05.2015 PCT/US2015/029137**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15175256**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2015 E 15723616 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 3142777**

54 Título: **Membrana de poliamida de material compuesto sometida a tratamiento posterior con ácido nitroso**

30 Prioridad:

14.05.2014 US 201461992958 P

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

15.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 238 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 sometida a tratamiento posterior con ácido nitroso

Campo

5 La presente invención se refiere generalmente a las membranas de poliamida de material compuesto junto a los métodos para fabricar y usar las mismas.

Introducción

Las membranas de poliamida de material compuesto se usan en una serie de separaciones de fluidos. Una clase común de membranas incluye un soporte poroso recubierto con una capa de poliamida en "película fina". La capa en película fina puede formarse mediante una reacción de policondensación interfacial entre monómeros de amina polifuncional (por ejemplo m-fenilendiamina) y de haluro de acilo polifuncional (por ejemplo cloruro de trimesoilo) que se recubren consecutivamente sobre el soporte a partir de disoluciones inmiscibles, veáse por ejemplo el documento US 4277344 concedido a Cadotte. Diversos constituyentes pueden añadirse a una o a ambas de las disoluciones de recubrimiento para mejorar el rendimiento de membrana. Por ejemplo, el documento US 4259183 concedido a Cadotte describe el uso de combinaciones de monómeros de haluro de acilo bi y trifuncionales, por ejemplo cloruro de isoftaloilo o cloruro de tereftaloilo con cloruro de trimesoilo. Los documentos US2013/0287944, US2013/0287945, US2013/0287946, WO2013/048765 y WO2013/103666 describen la adición de diversos monómeros que incluyen grupos funcionales reactivos con amina y ácido carboxílico en combinación con un compuesto de fosfato de trihidrocarbilo tal como se describe en el documento US 6878278 concedido a Mickols. El documento US 2011/0049055 describe la adición de restos derivados de haluros de sulfonilo, sulfínilo, sulfenilo, sulfurilo, fosforilo, fosfonilo, fosfinilo, tiofosforilo, tiofosfonilo y carbonilo. Los documentos US 2009/0272692, US 2012/0261344 y US 8177978 describen el uso de diversos haluros de acilo polifuncionales y sus correspondientes homólogos parcialmente hidrolizados. Los documentos US 4812270 y US 4888116 concedidos a Cadotte (veáanse también los documentos WO 2013/047398, US2013/0256215, US2013/0126419, US2012/0305473, US2012/0261332 y US8631946) y el documento US2012/0126419 concedido a Ogawa describen un tratamiento posterior de la membrana con ácido fosfórico o nitroso. Continúa la búsqueda de nuevas combinaciones de monómeros, aditivos y tratamientos posteriores que mejoren el rendimiento de membrana.

Compendio

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

- 30 i) aplicar una disolución polar que comprende un monómero de amina polifuncional y una disolución apolar que comprende un monómero de haluro de acilo polifuncional en una superficie de un soporte poroso y polimerizar de manera interfacial los monómeros para formar una capa de poliamida en película fina;
- ii) tratar la capa de poliamida en película fina con un compuesto de areno polifuncional que comprende 1 ó 2 anillos de benceno sustituidos colectivamente con los siguientes cuatro grupos funcionales:
- 35 (a) un primer grupo funcional (w) seleccionado de: $-NR_4R_5$ y $-OH$,
- (b) un segundo grupo funcional (x) seleccionado de: $-NR_4R_5$, $-OH$, $-COOH$ y $-SO_3H$,
- (c) un tercer grupo funcional (y) se selecciona de: $-H$, $-NR_4R_5$, $-OH$, $-COOH$ y $-SO_3H$,
- (d) un cuarto grupo funcional (z) seleccionado de: $-H$, $-CH_3$, $-NR_4R_5$, $-OH$, $-COOH$ y $-SO_3H$, en el que (R_4) y (R_5) se seleccionan independientemente de: $-H$ y grupos hidrocarbilo que comprenden desde 1 hasta 10 átomos de carbono; y
- 40 iii) exponer la capa de poliamida en película fina a ácido nitroso;
- en el que la disolución apolar comprende además al menos el 50% en volumen de un hidrocarburo alifático C_5 a C_{20} y desde el 3 hasta el 15% en volumen de benceno o benceno sustituido con uno o más grupos alquilo C_1 a C_6 .

Se describen numerosas realizaciones adicionales que incluyen aplicaciones para membranas de este tipo.

45 Descripción detallada

La invención no se limita particularmente a un tipo, construcción o forma específico de membrana de material compuesto o aplicación. Por ejemplo, la presente invención es aplicable a membranas de poliamida planas, tubulares y de fibra hueca útiles en una serie de aplicaciones que incluyen ósmosis forzada (OF), ósmosis inversa (OI), nanofiltración (NF), ultrafiltración (UF), microfiltración (MF) y separaciones de fluidos retardadas por presión.

50 Sin embargo, la invención es particularmente útil para membranas diseñadas para separaciones de OI y NF. Las membranas de material compuesto para OI son relativamente impermeables a prácticamente todas las sales

disueltas y normalmente descartan más de aproximadamente el 95% de sales que tienen iones monovalentes tales como cloruro de sodio. Las membranas de material compuesto para OI también descartan normalmente más de aproximadamente el 95% de moléculas inorgánicas así como moléculas orgánicas con pesos moleculares mayores de aproximadamente 100 Dalton. Las membranas de material compuesto para NF son más permeables que las membranas de material compuesto para OI y normalmente descartan menos de aproximadamente el 95% de sales que tienen iones monovalentes mientras que descartan más de aproximadamente el 50% (y a menudo más del 90%) de sales que tienen iones divalentes – dependiendo de las especies de ión divalente. Las membranas de material compuesto para NF también descartan normalmente partículas en un rango nanométrico así como moléculas orgánicas que tienen pesos moleculares mayores de aproximadamente 200 a 500 UMA (Dalton).

Los ejemplos de membranas de poliamida de material compuesto incluyen membranas tipo FT-30™ de FilmTec Corporation, es decir una membrana de material compuesto plana que comprende una capa inferior (parte posterior) de una banda de soporte no tejida (por ejemplo malla de PET), una capa intermedia de un soporte poroso que tiene un grosor típico de aproximadamente 25-125 μm y una capa superior (parte delantera) que comprende una capa de poliamida en película fina que tiene un grosor normalmente menor de aproximadamente 1 micra, por ejemplo desde 0,01 hasta 0,1 μm . El soporte poroso es normalmente un material polimérico que tiene tamaños de poro que son de un tamaño suficiente para permitir esencialmente paso sin restricciones de permeado pero no suficientemente grande como para interferir con la unión de una capa de poliamida en película fina formada sobre el mismo. Por ejemplo, el tamaño de poro del soporte preferiblemente varía desde aproximadamente 0,001 hasta 0,5 μm . Los ejemplos no limitativos de soportes porosos incluyen aquellos fabricados con: polisulfona, polietersulfona, poliimida, poliamida, polieterimida, poliacrilonitrilo, poli(metacrilato de metilo), polietileno, polipropileno y diversos polímeros halogenados tales como poli(fluoruro de vinilideno). Para aplicaciones de OI y NF, el soporte poroso proporciona resistencia mecánica pero ofrece pequeña resistencia al flujo de fluido debido a su relativamente alta porosidad.

Debido a su relativa finura, la capa de poliamida se describe a menudo en términos de su cobertura de recubrimiento o carga sobre el soporte poroso, por ejemplo de desde aproximadamente 2 hasta 5000 mg de poliamida por metro cuadrado de área superficial de soporte poroso y más preferiblemente de desde aproximadamente 50 hasta 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 haluro de acilo polifuncional sobre la superficie del soporte poroso como se describe en los documentos US 4277344 y US 6878278. Más específicamente, la capa de membrana de poliamida puede prepararse polimerizando de manera interfacial un monómero de amina polifuncional con un monómero de haluro de acilo polifuncional, (en el que cada término se pretende que se refiera tanto al uso de una sola especie como de múltiples especies), en al menos una superficie de un soporte poroso. Tal como se usa en el presente documento, el término "poliamida" se refiere a un polímero en el que se producen enlaces amida (-C(O)NH-) a lo largo de la cadena molecular. Los monómeros de amina polifuncionales y de haluro de acilo polifuncionales se aplican más comúnmente al soporte poroso por medio de una etapa de recubrimiento a partir de la disolución, en la que el monómero de amina polifuncional se recubre normalmente a partir de una disolución de base acuosa o polar y el haluro de acilo polifuncional a partir de una disolución de base orgánica o apolar. Aunque las etapas de recubrimiento no tienen por qué seguir un orden específico, el monómero de amina polifuncional se recubre primero preferiblemente sobre el soporte poroso seguido por el haluro de acilo polifuncional. El recubrimiento puede llevarse a cabo mediante pulverización, recubrimiento pelicular, laminado o a través del uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de recubrimiento. El exceso de disolución puede retirarse del soporte mediante chorro de aire dosificador, secadoras, hornos y similares.

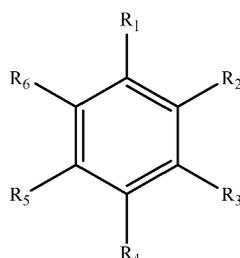
El monómero de amina polifuncional comprende al menos dos grupos amina primarios y pueden ser aromáticos (por ejemplo, m-fenilendiamina (mPD), p-fenilendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,3,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol y xililendiamina) o alifáticos (por ejemplo, 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 puede aplicarse al soporte poroso como una disolución polar. La disolución polar puede contener desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 10% en peso y más preferiblemente desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 6% en peso de monómero de amina polifuncional. En un juego de realizaciones, las disoluciones polares incluyen al menos el 2,5% en peso (por ejemplo del 2,5 al 6% en peso) del monómero de amina polifuncional. Una vez recubierto sobre el soporte poroso, puede retirarse opcionalmente el exceso de disolución.

El monómero de haluro de acilo polifuncional comprende al menos dos grupos de haluro de acilo y preferiblemente no comprende grupos funcionales ácido carboxílico y pueden recubrirse a partir de un disolvente apolar aunque el haluro de acilo polifuncional puede suministrarse alternativamente a partir de una fase vapor (por ejemplo, para haluros de acilo polifuncionales que tienen suficiente presión de vapor). El haluro de acilo polifuncional no está particularmente limitado y pueden usarse haluros de acilo polifuncionales aromáticos o alicíclicos junto con combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitativos de haluros de acilo polifuncionales aromáticos incluyen: cloruro de acilo trimesoico, cloruro de acilo tereftálico, cloruro de acilo isoftálico, cloruro de acilo bifenildicarboxílico y dicloruro de ácido naftalendicarboxílico. Los ejemplos no limitativos de haluros de acilo polifuncionales alicíclicos incluyen: cloruro de acilo ciclopropanotricarboxílico, cloruro de acilo ciclobutanotetracarboxílico, cloruro de acilo ciclopentanotricarboxílico, cloruro de acilo ciclopentanotetracarboxílico, cloruro de acilo ciclohexanotricarboxílico, cloruro de acilo tetrahidrofuranotetracarboxílico, cloruro de acilo ciclopentanodicarboxílico, cloruro de acilo

5 ciclobutanodicarboxílico, cloruro de acilo ciclohexanodicarboxílico y cloruro de acilo tetrahidrofuranodicarboxílico. Un haluro de acilo polifuncional preferido es cloruro de trimesoilo (TMC). El haluro de acilo polifuncional puede disolverse en un disolvente apolar en un intervalo de desde aproximadamente el 0,01 hasta el 10% en peso, preferiblemente de desde el 0,05 hasta el 3% en peso y puede suministrarse como parte de una operación de recubrimiento continuo. En un juego de realizaciones en el que la concentración de monómero de amina polifuncional es menor del 3% en peso, el haluro de acilo polifuncional es menor del 0,3% en peso.

La disolución apolar comprende una mezcla de disolventes alifáticos y aromáticos. Más específicamente, la disolución apolar comprende desde el 3 hasta el 15% en volumen de benceno o benceno sustituido con uno o más grupos alquilo C₁-C₆ tal como se representa en la fórmula (I).

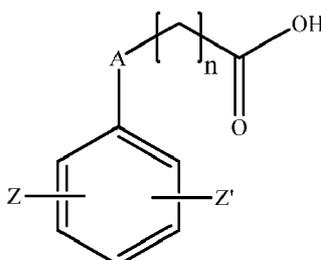
10 Fórmula (I):



15 en la que R₁ a R₆ se seleccionan independientemente de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono. En un juego de realizaciones preferido, el anillo de benceno está sustituido con una pluralidad de grupos metilo, por ejemplo 1,3,5-trimetilbenceno ("mesitileno"). La disolución apolar comprende además al menos el 50% en volumen (por ejemplo desde el 50 hasta el 98% en volumen y más preferiblemente desde el 50 hasta el 90% en volumen) de un disolvente de hidrocarburo alifático C₅ a C₂₀. Los ejemplos representativos incluyen parafinas (por ejemplo hexano, ciclohexano, heptano, octano, dodecano) e isoparafinas (por ejemplo ISOPAR™ L).

20 En un subjuego de realizaciones preferido, la disolución apolar puede incluir de manera adicional un monómero que contiene ácido que comprende un resto de hidrocarburo C₂-C₂₀ sustituido con al menos un grupo funcional ácido carboxílico o sal del mismo y al menos un grupo funcional reactivo con amina seleccionado de: haluro de acilo, haluro y anhídrido de sulfonilo, en el que el monómero que contiene ácido es diferente del monómero de haluro de acilo polifuncional. En un juego de realizaciones, el monómero que contiene ácido comprende un resto de areno. Los ejemplos no limitativos incluyen homólogos mono y dihidrolizados de los monómeros de haluro de acilo polifuncionales mencionados anteriormente que incluyen de dos a tres grupos de haluro de acilo y homólogos mono, di y trihidrolizados de los monómeros de haluro polifuncional que incluyen al menos cuatro restos reactivos con amina. Una especie preferida incluye ácido 3,5-bis(clorocarbonil)benzoico (es decir cloruro de trimesoilo monohidrolizado o "mhTMC"). Ejemplos adicionales de monómeros se describen en los documentos WO 2012/102942 y WO 2012/102943 (véase la fórmula III en la que los grupos reactivos con amina ("Z") se seleccionan de haluro de acilo, haluro y anhídrido de sulfonilo). Las especies específicas que incluyen un resto de areno y un solo grupo reactivo con amina único incluyen: cloruro de 3-carboxilbenzoilo, cloruro de 4-carboxilbenzoilo, anhídrido 4-carboxifáltico, anhídrido 5-carboxifáltico, ácido 3,5-bis(clorocarbonil)-4-metilbenzoico, ácido 3,5-bis(clorocarbonil)-4-fluorobenzoico y ácido 3,5-bis(clorocarbonil)-4-hidroxibenzoico y sales de los mismos. Los ejemplos adicionales se representan por la fórmula II:

30 Fórmula (II):

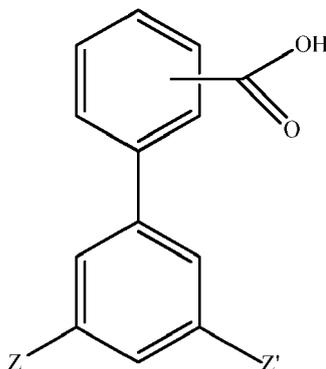


35 en la que A se selecciona de: oxígeno (por ejemplo -O-); amino (-N(R)-) en el que R se selecciona de un grupo hidrocarburo que tiene desde 1 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo arilo, cicloalquilo, alquilo - sustituido o no sustituido pero preferiblemente alquilo que tiene desde 1 hasta 3 átomos de carbono con o sin sustituyentes tales como halógeno y grupos carboxilo); amida (-C(O)N(R))- con, o bien el carbono o bien el nitrógeno, conectado al anillo aromático y en el que R es tal como se ha definido previamente; carbonilo (-C(O)-); sulfonilo (-SO₂-) o no está

5 presente (por ejemplo tal como se representa en la fórmula III); n es un número entero desde 1 hasta 6, o el grupo completo es un grupo arilo; Z es un grupo funcional reactivo con amina seleccionado de: haluro de acilo, haluro y anhídrido de sulfonilo (preferiblemente haluro de acilo); Z' se selecciona de los grupos funcionales descritos por Z junto con hidrógeno y ácido carboxílico. Z y Z' pueden estar independientemente posicionados en meta u orto con respecto al sustituyente A en el anillo. En un juego de realizaciones, n es 1 o 2. En aún otro juego de realizaciones, ambos Z y Z' son ambos el mismo (por ejemplo ambos grupos de haluro de acilo). En otro juego de realizaciones, A se selecciona de grupos alquilo y alcoxilo que tienen desde 1 hasta 3 átomos de carbono. Las especies representativas no limitativas incluyen: 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 10 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 15 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)azanedil)diacético, 20 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-isobenzofuranpropanoico, 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.

Otra realización se representa por la fórmula III.

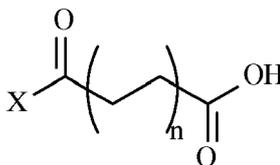
25 Fórmula (III):



en la que el grupo ácido carboxílico puede estar situado en meta, para u orto sobre el anillo fenilo.

Los ejemplos representativos en los que el resto de hidrocarburo es un grupo alifático se representan por la fórmula IV:

30 Fórmula (IV):



en la que X es un halógeno (preferiblemente cloro) y n es un número entero desde 1 hasta 20, preferiblemente desde 2 hasta 10. Las especies representativas incluyen: ácido 4-(clorocarbonil)butanoico, ácido 5-(clorocarbonil)pentanoico, ácido 6-(clorocarbonil)hexanoico, ácido 7-(clorocarbonil)heptanoico, ácido 8-(clorocarbonil)octanoico, ácido 9-(clorocarbonil)nonanoico, ácido 10-(clorocarbonil)decanoico, ácido 11-cloro-11-oxoundecanoico, ácido 12-cloro-12-oxododecanoico, ácido 3-(clorocarbonil)ciclobutanocarboxílico, ácido 35 3-(clorocarbonil)ciclopentanocarboxílico, ácido 2,4-bis(clorocarbonil)ciclopentanocarboxílico, ácido 3,5-bis(clorocarbonil)ciclohexanocarboxílico y ácido 4-(clorocarbonil)ciclohexanocarboxílico. Aunque los grupos haluro de acilo y ácido carboxílico se muestran en posiciones terminales, uno o ambos puede(n) situarse en

posiciones alternativas a lo largo de la cadena alifática. Aunque no se muestra en la Fórmula (IV), el monómero que contiene ácido puede incluir grupos ácido carboxílico y haluro de acilo adicionales.

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

El intervalo de concentración superior de monómero que contiene ácido puede limitarse por su solubilidad en la disolución apolar y depende de la concentración del compuesto de fosfato de trihidrocarbilo, es decir se cree que el compuesto de fosfato de trihidrocarbilo sirve como un agente solubilizador para el monómero que contiene ácido en el disolvente apolar. En la mayoría de las realizaciones, el límite de concentración superior es menor del 1% en peso. En un juego de realizaciones, el monómero que contiene ácido se proporciona en la disolución apolar en una concentración de al menos el 0,01% en peso, el 0,02% en peso, el 0,03% en peso, el 0,04% en peso, el 0,05% en peso, el 0,06% en peso, el 0,07% en peso, el 0,08% en peso, el 0,1% en peso o incluso el 0,13% en peso mientras siga siendo soluble en la disolución. En otro juego de realizaciones, la disolución apolar comprende desde el 0,01 hasta el 1% en peso, desde el 0,02 hasta el 1% en peso, desde el 0,04 hasta el 1% en peso o desde el 0,05 hasta el 1% en peso del monómero que contiene ácido. La incorporación del monómero que contiene ácido durante polimerización interfacial entre los monómeros de amina y de haluro de acilo polifuncionales da como resultado una membrana que tiene un rendimiento mejorado. Y, a diferencia de las reacciones posteriores a la hidrólisis que pueden producirse en la superficie de la capa de poliamida en película fina, se cree que la incorporación del monómero que contiene ácido durante la polimerización interfacial da como resultado una estructura de polímero que se modifica de manera beneficiosa a lo largo de la capa en película fina.

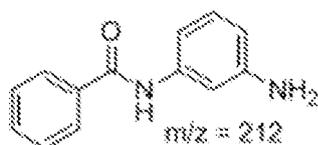
En una realización preferida, la capa de poliamida en película fina está caracterizada por tener un contenido en carboxilato disociado de al menos 0,18, 0,20, 0,22, 0,3, 0,4 y en algunas realizaciones de al menos 0,45 moles/kg de poliamida a pH 9,5 tal como se midió mediante una técnica de medida de retrodispersión de Rutherford (RBS). Más específicamente, se llevan a ebullición membranas de muestra (1 pulgada x 6 pulgadas) durante 30 minutos en agua desionizada (800 ml), después se colocan en una disolución de metanol y agua 50/50 p/p (800 ml) para empaparse durante la noche. A continuación, se sumergen muestras de tamaño de 1 pulgada x 1 pulgada de estas membranas en 20 ml de una disolución de AgNO_3 1×10^{-4} M con un pH ajustado a 9,5 durante 30 minutos. Se enrollan en cinta los recipientes que contienen iones de plata y para limitar la exposición a la luz. Después de empapar con la disolución de ión plata, se retira la plata no unida empapando las membranas en 2 alícuotas limpias de 20 ml de metanol seco durante 5 minutos cada una. Finalmente, se dejan secar las membranas en una atmósfera de nitrógeno durante un mínimo de 30 minutos. Se montan las muestras de membrana en una cinta de doble cara conductora térmica y eléctrica, que a su vez se montó en una oblea de silicio que actúa como un disipador de calor. La cinta es preferiblemente Chromerics Thermattach T410 o una cinta de cobre de 3M. Se obtienen las medidas de RBS con un generador de Van de Graaff (High Voltage Engineering Corp., Burlington, MA); un haz a temperatura ambiente de He^+ de 2 MeV con un diámetro de 3 mm en un ángulo de incidencia de $22,5^\circ$, ángulo de salida de $52,5^\circ$, ángulo de dispersión de 150° y corriente del haz de 40 nanoamperios (nAmperios). Se montan las muestras de membrana en una platina de muestras móvil que se mueve continuamente durante las medidas. Este movimiento permite a la fluencia de iones permanecer por debajo de 3×10^{14} He^+/cm^2 . Se lleva a cabo el análisis de los espectros obtenidos a partir RBS usando SIMNRA®, un programa de simulación disponible comercialmente. Una descripción de su uso para obtener la composición elemental a partir del análisis de RBS de membranas 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. Los datos pueden obtenerse usando el programa de simulación SIMNRA® para ajustar a un sistema de dos capas, una capa de polisulfona gruesa por debajo de una capa de poliamida fina y puede usarse la misma aproximación si se ajusta a un sistema de tres capas (polisulfona, poliamida y recubrimiento de superficie). Se mide primero la composición de fracción atómica de las dos capas (polisulfona antes de añadir la capa de poliamida y la superficie de capa de poliamida de TFC final) mediante XPS para proporcionar límites a los valores ajustados. Como la XPS no puede medir hidrógeno, se usó una razón de H/C de las fórmulas moleculares propuestas de los polímeros, de 0,667 para polisulfona y se usó un intervalo de 0,60 - 0,67 para poliamida. Aunque las poliamidas valoradas con nitrato de plata solo introducen una pequeña cantidad de plata, la sección transversal de dispersión para la plata es sustancialmente mayor que la de los otros elementos con números atómicos más bajos (C, H, N, O, S) y el tamaño del pico es desproporcionadamente grande con respecto a los otros, a pesar de estar presente a una concentración mucho menor, por tanto se proporciona buena sensibilidad. Se determina la concentración de plata usando el enfoque de modelos 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 usando XPS). A partir de la simulación, se determina una concentración molar para los elementos en la capa de poliamida (carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y plata). La concentración de plata es un reflejo directo de la concentración molar de carboxilato disponible para la unión a la plata al pH de las condiciones de prueba. Los moles de grupos ácido carboxílico por unidad de área de membrana es indicativo del número de interacciones vistas para una especie que pasa a través de la membrana y un número mayor afectará por tanto de manera favorable al paso de sal. Este valor puede calcularse multiplicando el contenido de carboxilato medido por un grosor medido y por la densidad de poliamida.

Un método preferido para determinar el número de carboxilato disociado a pH 9,5 por unidad de área de membrana

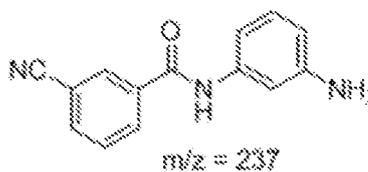
para una membrana de poliamida en película fina es el siguiente. Se lleva a ebullición una muestra de membrana durante 30 minutos en agua desionizada, después se coloca en una disolución de metanol en agua al 50% en peso para empaparse durante la noche. A continuación, se sumerge la muestra de membrana en una disolución de AgNO_3 1×10^{-4} M con el pH ajustado a 9,5 con NaOH durante 30 minutos. Después se empapa en la disolución de ión plata, se retira la plata no unida empapando las membranas dos veces en metanol seco durante 30 minutos. Se determina la cantidad de plata por unidad de área preferiblemente mediante calcinación, tal como se describe en Wei, y se redissuelve para medición mediante ICP. Preferiblemente, el número de carboxilato disociado a pH 9,5 por metro cuadrado de membrana es mayor de 6×10^{-5} , 8×10^{-5} , 1×10^{-4} , $1,2 \times 10^{-4}$, $1,5 \times 10^{-4}$, 2×10^{-4} o incluso 3×10^{-4} moles/m².

En otra realización preferida, la pirólisis de la capa de poliamida en película fina a 650°C da como resultado una razón de respuestas de un detector de ionización de llama con respecto a los fragmentos producidos a 212 m/z y 237 m/z de menos de 2,8 y más preferiblemente de menos de 2,6. Se representan los fragmentos producidos a 212 y 237 m/z por las fórmulas V y VI, respectivamente.

Fórmula (V)



Fórmula (VI)



Se cree que esta razón de fragmentos es indicativa de las estructuras de polímero que proporcionan flujo, paso de sal o integridad mejorados (particularmente para membranas que tienen contenido en ácido carboxílico relativamente alto, por ejemplo un contenido en carboxilato disociado de al menos 0,18, 0,20, 0,22, 0,3 y en algunas realizaciones al menos 0,4 moles/kg de poliamida a pH 9,5). La investigación ha mostrado que se forma de manera predominante el fragmento de dímero 212 m/z a temperaturas de pirólisis por debajo de 500°C mientras que se forma de manera predominante el fragmento de dímero 237 m/z a temperaturas de pirólisis por encima de 500°C. Esto indica que el fragmento de dímero 212 se origina a partir de grupos terminales en los que prevalece solo la escisión de uniones simples y que el fragmento de dímero 237 se origina sustancialmente a partir de la materia a granel en la que se produce reducción y escisión de enlaces múltiples. Por tanto, puede usarse la razón de fragmento de dímero 212 con respecto a 237 como una medida de conversión relativa.

Se realiza una metodología de pirólisis preferida usando cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas con detección del espectro de masas, por ejemplo un pirolizador Frontier Lab 2020iD montado en un Agilent 7890 CG con detección usando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TruTOF) LECO. Se realiza la detección del área del pico usando un detector de ionización de llama (FID). Se realiza la pirólisis bajando el colector de muestra de poliamida en el interior del horno de pirólisis ajustado a 650°C durante 6 segundos en modo de disparo único. Se realiza la separación usando una columna de 30M X 0,25 mm de id de Varian (FactorFour VF-5MS CP8946) con una fase interna de fenilmetilsilicona al 5% de 1 μ m. Se realiza la identificación de componente haciendo que los tiempos de retención relativos de los picos del fragmento coincidan con el del mismo análisis realizado con un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo LECO (u opcionalmente haciendo que los espectros de masas coincidan con una base de datos de NIST o referencias de la bibliografía). Se pesan las muestras de membrana dentro de colectores de acero inoxidable recubiertos con sílice de Frontier Labs usando una microbalanza Mettler E20 que puede medir hasta 0,001 mg. Los objetivos de peso de muestra fueron 200 μ g +/- 50 μ g. Las condiciones del cromatógrafo de gases son las siguientes: Agilent 6890 CG (SN: CN10605069), con una 30M X 0,25 mm, fase de dimetilpolisiloxano al 5% de 1 μ m (Varian FactorFour VF-5MS CP8946); puerto de inyección 320°C, puerto de detector: 320°C, razón de flujo del inyector de fraccionamiento de 50:1, condiciones del horno de CG: de 40°C a 100°C a 6°C por min., de 100°C a 320°C a 30°C/min, 320°C durante 8 min; gas portador helio con un flujo constante de 0,6 ml/min que proporciona una contrapresión de 34,5 kPa (5,0 psi). Los parámetros del espectrómetro de masas TruTOF LECO son los siguientes: fuente de ionización electrónica (modo EI positivo), tasa de barrido de 20 barridos por segundo, intervalo de barrido: 14 - 400 m/z; tensión del detector = 3200 (400 V por encima de la tensión ajustada); retardo de adquisición del EM = 1 min; tensión de emisión - 70V. Se normalizan el área del pico del fragmento 212 m/z y del fragmento 237 m/z al peso de la muestra. Se usan las áreas de pico normalizadas para determinar la razón de fragmentos 212 m/z con respecto 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 del resto de fragmentos que proporciona una fracción del fragmento 212 m/z fragmento relativa a la poliamida y se anota normalmente como un composición porcentual multiplicando por 100. Preferiblemente este valor es menor del 12%.

En aún otra realización preferida, la capa en película fina tiene un punto isoeléctrico (IEP) de menos de o igual a 4,3, 4,2, 4,1, 4, 3,8, 3,6 o en algunas realizaciones 3,5. El punto isoeléctrico puede determinarse usando una técnica normal de potencial zeta con una célula de cuarzo mediante dispersión de luz electroforética (ELS) usando un instrumento Desal Nano HS. Por ejemplo, primero se llevan a ebullición muestras de membrana (2 pulgadas x 1 pulgada) durante 20 minutos en agua DI, después se aclaran bien con agua DI a temperatura ambiente y se almacenan a temperatura ambiente en una disolución DI nueva durante la noche. Se cargan después las muestras

según la referencia: 2008 "User's Manual for the Delsa™ Nano Submicron Particle Size and Zeta Potential," y el "Pre-Course Reading" para el mismo instrumento presentado por Beckmann Coulter. La valoración de pH se completa sobre un intervalo desde pH 10 hasta pH 2 y se determina el punto isoeléctrico al pH en el que el potencial zeta pasa a ser cero.

- 5 La disolución apolar puede incluir constituyentes adicionales que incluyen codisolventes, agentes de transferencia de fase, agentes solubilizantes, agentes complejantes y eliminadores de ácido en la que los aditivos individuales pueden servir para funciones múltiples. Los codisolventes representativos incluyen: benceno, tolueno, xileno, mesitileno, etilbenceno, éter dimetílico del dietilenglicol, ciclohexanona, acetato de etilo, acetato de butilcarbitol™, laurato de metilo y acetona. Un eliminador de ácido representativo incluye N,N-diisopropiletilamina (DIEA). La disolución apolar puede incluir también pequeñas cantidades de agua u otros aditivos polares pero preferiblemente a una concentración por debajo de su límite de solubilidad en la disolución apolar.

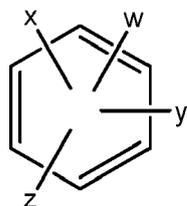
10 Una vez que se ponen en contacto el uno con el otro, los monómeros de haluro de acilo polifuncionales y de amina polifuncionales reaccionan en su interfaz de superficie para formar una película o una capa de poliamida. Esta capa, denominada a menudo como una "capa discriminante" o "capa en película fina" de poliamida, proporciona a la membrana de material compuesto sus medios principales para separar solutos (por ejemplo sales) a partir de un disolvente (por ejemplo alimentación acuosa). El tiempo de reacción del monómero de haluro de acilo polifuncional y de amina polifuncional debe ser menor de un segundo pero los tiempos de contacto oscilan normalmente entre aproximadamente 1 y 60 segundos. La retirada del exceso de disolvente puede lograrse aclarando la membrana con agua y después secándola a temperaturas elevadas, por ejemplo desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 120°C, aunque puede usarse secado al aire a temperatura ambiente. Sin embargo, para los fines de la presente invención, la membrana preferiblemente no se deja secar y se aclara simplemente con (por ejemplo se sumergen en) agua y se almacena opcionalmente es estado húmedo.

15 La capa de poliamida se trata posteriormente con un compuesto de areno polifuncional que incluye 1 ó 2 (preferiblemente 1) anillos de benceno (que pueden estar fusionados; o unidos (L) mediante un enlace directo entre los anillos, un grupo alquileo que comprende desde 1 hasta 6 átomos de carbono y un grupo oxialquileo que comprende desde 1 hasta 6 átomos de carbono) que están sustituidos colectivamente con:

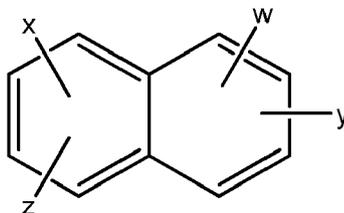
- 25 a) un primer grupo funcional (w) seleccionado de: -NR₄R₅ (amina,) y -OH (hidroxilo),
 b) un segundo grupo funcional (x) seleccionado de: -NR₄R₅ (amina), -OH (hidroxilo), -COOH (ácido carboxílico) y -SO₃H (ácido sulfónico), y
 30 c) un tercer grupo funcional (y) seleccionado de: -H (hidrógeno), - NR₄R₅ (amina), -OH (hidroxilo), -COOH (ácido carboxílico) y -SO₃H (ácido sulfónico),
 d) un cuarto grupo funcional (z) seleccionado de: -H (hidrógeno), -CH₃ (metilo), - NR₄R₅ (amina), -OH (hidroxilo), -COOH (ácido carboxílico) y -SO₃H (ácido sulfónico);

35 en el que (R₄) y (R₅) se seleccionan independientemente de: -H y grupos hidrocarbilo (preferiblemente grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono) incluyendo desde 1 hasta 10 átomos de carbono. El/Los anillo(s) de benceno puede(n) sustituirse adicionalmente con grupos funcionales adicionales incluyendo todos los enumerados anteriormente con respecto a (w), (x), (y) y (z), u otros grupos tales como grupos metilo, grupos etilo y halógenos. Los grupos sustituyentes (w), (x), (y) y (z) pueden situarse en meta, orto o para el uno respecto al otro. Los compuestos de areno polifuncionales aplicables se representan por las fórmulas VII-IX:

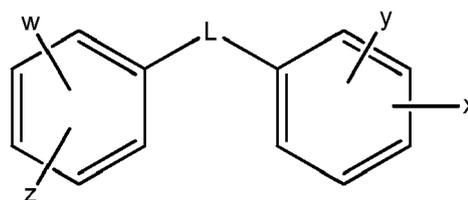
40 Fórmula (VII)



Fórmula (VIII)



Fórmula (IX)



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

En otro juego de realizaciones preferido y siguiendo haciendo referencia a las fórmulas VII-IX:;

- 45 a) (w) se selecciona de: -NR₄R₅ y -OH,
 b) (x) se selecciona de: -COOH y -SO₃H,
 c) (y) se selecciona de: -H, -COOH y -SO₃H, y

d) (z) se selecciona de: -H, -CH, -COOH y -SO₃H.

En otro juego de realizaciones preferido, el compuesto de areno polifuncional es un reticulador en el que:

a) (w) se selecciona de: -NR₄R₅,

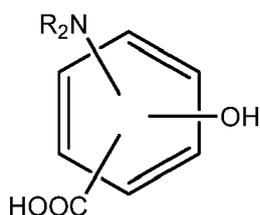
b) (x) se selecciona de: -OH,

5 c) (y) seleccionado de: -H, -COOH y -SO₃H, y

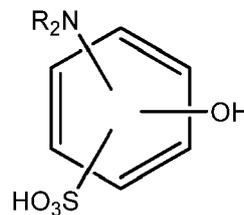
d) (z) seleccionado de: -H, -CH, -COOH y -SO₃H.

En otro subjuego de realizaciones preferido, (y) se selecciona de: -COOH y -SO₃H (es decir un reticulador con funcionalidad ácida) y (z) es -H, tal como se representa por la fórmulas X y XI.

Fórmula (X)

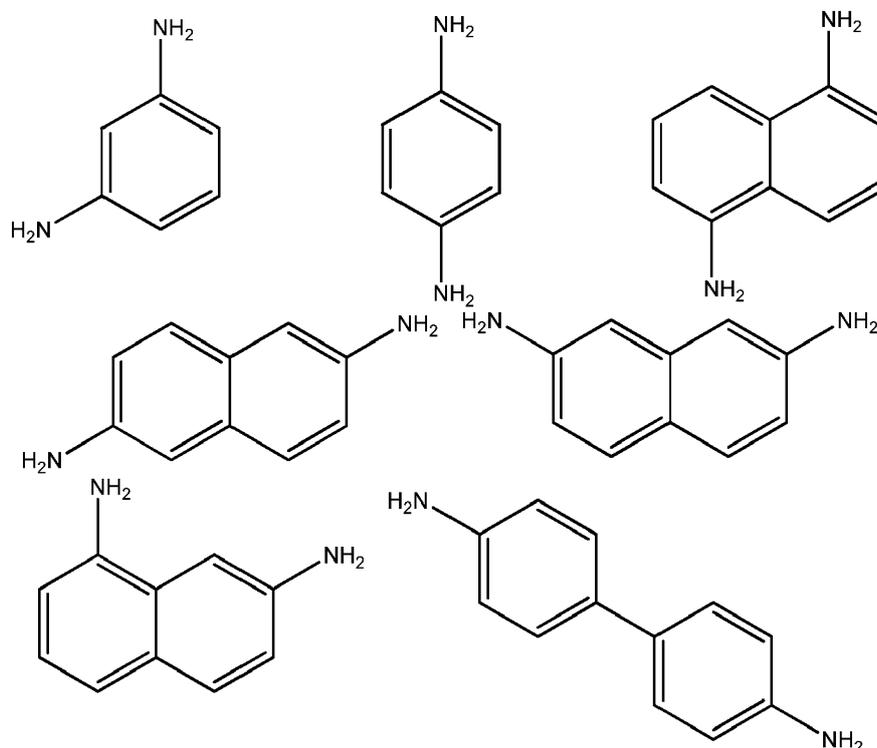


Fórmula (XI)



10

En aún otro juego de realizaciones preferido, (w) y (x) se seleccionan de: aminas -NR₄R₅ en el que R₄ y R₅ se seleccionan independientemente de: en el que (R₄) y (R₅) se seleccionan independientemente de: -H y grupos hidrocarbilo (preferiblemente grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 4 átomos de carbono) incluyendo desde 1 hasta 10 átomos de carbono e (y) y (z) son hidrógeno. Las especies aplicables se representan a continuación:



15

En otra realización preferida, el compuesto de areno polifuncional se selecciona de al menos uno de: ácido 2-aminobenzoico, ácido 3-aminobenzoico, ácido 4-aminobenzoico, ácido 2-aminobenzenosulfónico, ácido 3-aminobenzenosulfónico, ácido 4-aminobenzenosulfónico, 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol, ácido 2-hidroxibenzoico, ácido 3-hidroxibenzoico, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 2-hidroxibenzenosulfónico, ácido 3-hidroxibenzenosulfónico, ácido 4-hidroxibenzenosulfónico, 3,5-dihidroxianilina, 2,4-dihidroxianilina, ácido 3,5-diaminobenzoico, ácido 2,4-diaminobenzoico, ácido 2-hidroxi-4-aminobenzoico, ácido 2-hidroxi-5-aminobenzoico, ácido 2-hidroxi-4-aminobenzenosulfónico, ácido 2-hidroxi-5-aminobenzenosulfónico, ácido 2,4-diaminobenzenosulfónico, ácido 3,5-diaminobenzenosulfónico, ácido 2-hidroxi-6-aminobenzenosulfónico, ácido

20

25

2-hidroxi-4-metil-5-aminobenzoico, ácido 2,6-dihidroxi-5-aminobenzoico, ácido 2,4-dihidroxi-5-aminobenzoico, ácido 2-hidroxi-3,5-diaminobenzoico, ácido 2-hidroxi-4-cloro-5-aminobenzoico, ácido 2-hidroxi-5-amino-6-sulfobenzoico, ácido 3-hidroxi-5-aminobencenosulfónico, ácido 3-hidroxi-4-metil-5-aminobencenosulfónico, ácido 2-metil-3-amino-5-hidroxibencenosulfónico, ácido 2-hidroxi-4-amino-6-sulfobenzoico, ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodisulfónico, ácido 8-amino-4-hidroxi-2,6-naftalenodisulfónico, ácido 3-amino-8-hidroxi-1,5-naftalenodisulfónico, ácido 3-hidroxi-8-amino-1,5-naftalenodisulfónico, ácido 4-amino-5-hidroxi-1,7-naftalenodisulfónico, ácido 4-hidroxi-6-amino-2-naftalenosulfónico, ácido 4-hidroxi-5-amino-2-naftalenosulfónico, ácido 2-amino-5-hidroxi-1,7-naftalenodisulfónico, ácido 4-hidroxi-7-amino-2,6-naftalenodisulfónico, ácido 4-hidroxi-6-amino-2,7-naftalenodisulfónico, ácido 4,4'-diaminobifenil-2-sulfónico, ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-disulfónico, ácido 4,4'-diaminobifenil-2-carboxílico, ácido 4,4'-diaminobifenil-2,2'-dicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxibifenil-2-carboxílico, ácido 4,4'-dihidroxibifenil-2,2'-dicarboxílico, ácido 4,4'-dihidroxibifenil-2-sulfónico, ácido 4,4'-dihidroxibifenil-2,2'-disulfónico, 1,4,7-triaminonaftaleno, 1,4,7-trihidroxinaftaleno.

El método de tratamiento de la capa de poliamida con los compuestos de areno polifuncionales objeto no está particularmente limitado e incluye aplicar el areno polifuncional (por ejemplo 10-20000 ppm) a partir de una disolución acuosa con un intervalo de pH de 3-11, que puede incluirse además del 1-20% en peso de alcohol tal como metanol, isopropanol y disolventes apróticos polares tales como DMSO, DMF, DMAc, NMP, etc, de tal manera que el compuesto de areno polifuncional permanece de manera predominante en la superficie exterior (superficie opuesta a la que está en contacto con el soporte poroso) de la capa de poliamida, o empapar la capa de poliamida en un tanque de inmersión que contiene el compuesto de areno polifuncional de tal manera que la capa de poliamida se impregna con el compuesto. El compuesto de areno polifuncional se aplica a la capa de poliamida en combinación con la etapa de exposición de la capa de poliamida a ácido nitroso, (por ejemplo el compuesto de areno polifuncional puede aplicarse a la capa de poliamida antes, durante o después de la exposición a ácido nitroso, pero preferiblemente antes).

Una serie de técnicas aplicables para exponer la capa de poliamida a ácido nitroso se describen en el documento US 4888116 y se incorporan en el presente documento como referencia. Se cree que el ácido nitroso reacciona con los grupos amina primarios residuales presentes en la capa discriminante de poliamida para formar grupos de sal de diazonio, una parte de los cuales reaccionan con grupos funcionales seleccionados de los compuestos de areno polifuncionales objeto y aminas sin reaccionar residuales en la capa de poliamida para formar grupos azo, es decir formar reticulaciones en la estructura de poliamida.

En una realización, se aplica una disolución acuosa de ácido nitroso a la capa de poliamida en película fina. Aunque la disolución acuosa puede incluir ácido nitroso, incluye preferiblemente reactivos que forman ácido nitroso *in situ*, por ejemplo un nitrito de metal alcalino en una disolución de ácido o ácido nitrosilsulfúrico. Puesto que el ácido nitroso es volátil y sujeto a descomposición, se forma preferiblemente mediante reacción de un nitrito de metal alcalino en una disolución ácida en contacto con la capa discriminante de poliamida. Generalmente, si el pH de la disolución acuosa es menor de aproximadamente 7, (preferiblemente menor de aproximadamente 5), un nitrito de metal alcalino reaccionará para liberar ácido nitroso. El nitrito de sodio reaccionado con ácido sulfúrico o clorhídrico en una disolución acuosa es especialmente preferido para la formación de ácido nitroso. La disolución acuosa puede incluir además agentes humectantes o tensioactivos. La concentración del ácido nitroso en la disolución acuosa es preferiblemente desde el 0,01 hasta el 1% en peso. Generalmente, el ácido nitroso es más soluble a 5° que a 20°C y pueden emplearse concentraciones algo mayores de ácido nitroso a temperaturas menores. Pueden emplearse concentraciones mayores siempre y cuando la membrana no se vea afectada negativamente y las disoluciones puedan manipularse con seguridad. En general, concentraciones de ácido nitroso mayores que aproximadamente cero coma cinco (0,5) por ciento no son preferidas debido a las dificultades en la manipulación de estas disoluciones. Preferiblemente, el ácido nitroso está presente a una concentración de aproximadamente el 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 de un amplio intervalo. Ya que el ácido nitroso no es particularmente estable, es deseable generalmente usar temperaturas de contacto en el intervalo de desde aproximadamente 0° hasta aproximadamente 30°C, siendo preferidas temperaturas en el intervalo de desde 0° hasta aproximadamente 20°C. Las temperaturas mayores que este intervalo pueden incrementar la necesidad de ventilación o presión por encima de la atmosférica sobre la disolución de tratamiento. Las temperaturas por debajo del intervalo preferido generalmente dan como resultado velocidades de reacción y difusión reducidas.

Una técnica de aplicación preferida implica el paso de la disolución acuosa de ácido nitroso sobre la superficie de la membrana en una corriente continua. Esto permite el uso de concentraciones de ácido nitroso relativamente bajas. Cuando el ácido nitroso está agotado en el medio de tratamiento, puede reponerse y el medio recircularse a la superficie de la membrana para un tratamiento adicional. También pueden emplearse tratamientos discontinuos. La técnica específica para la aplicación de ácido nitroso acuoso no está particularmente limitada e incluye pulverización, recubrimiento pelicular, laminado o a través del uso de un tanque de inmersión entre otras técnicas de aplicación. Una vez tratada la membrana, puede lavarse con agua y almacenarse, o bien húmeda o bien seca, antes de su uso.

La reacción entre el ácido nitroso y los grupos amina primarios de la capa de poliamida tiene lugar relativamente rápido una vez que el ácido nitroso ha difundido en la membrana. El tiempo requerido para que tenga lugar la difusión y la reacción deseada dependerá de la concentración de ácido nitroso, de cualquier humectación previa de la membrana, de la concentración de grupos amina primarios presentes, de la estructura tridimensional de la

membrana y de la temperatura a la que tiene lugar el contacto. Los tiempos de contacto pueden variar desde unos pocos minutos hasta unos pocos días. El tiempo de reacción óptimo puede determinarse fácilmente de manera empírica para una membrana y tratamiento particulares. El compuesto de aeno polifuncional se añade a la membrana como una disolución acuosa básica, o bien antes del tratamiento con ácido nitroso o bien inmediatamente después de la adición de ácido nitroso. Después de que los restos de amina residual se han convertido en las sales de diazonio, el pH se eleva hasta 9 y la temperatura se aumenta hasta 25°C para iniciar el acoplamiento diazoico. El grupo polifuncional aeno nucleófilo reacciona con la sal de diazonio para formar un nuevo enlace C-N por medio de una unión diazo. Los compuestos de aeno polifuncionales son suficientemente más reactivos que los fenoles simples formados a partir de hidrólisis de las sales de diazonio y por tanto se incorporan en la membrana. En una realización preferida, el tamaño del compuesto de aeno polifuncional aísla su acoplamiento a la superficie de la membrana, es decir porque es demasiado grande para difundir en la capa de poliamida. Los compuestos de aeno polifuncionales son bifuncionales, (es decir contienen al menos dos grupos dihidroxiarilo) y pueden por tanto formar reticulaciones sobre la superficie de la membrana.

La capa de poliamida en película fina puede incluir opcionalmente polímeros higroscópicos sobre al menos una parte de su superficie. Tales polímeros incluyen tensioactivos poliméricos, ácido poliacrílico, poli(acetato de vinilo), compuestos de óxido de polialquileño, compuestos de poli(oxazolona), poliacrilamidas y productos de reacción relacionados tal como se describe de manera general en los documentos US 6280853, US 7815987, US 7918349 y US 7905361. En algunas realizaciones, tales polímeros pueden mezclarse y/o reaccionar y pueden recubrirse o aplicarse de otra manera a la membrana de poliamida a partir de una disolución común, o aplicarse de manera consecutiva.

Se han descrito muchas realizaciones de la invención y en algunos casos determinadas realizaciones, selecciones, intervalos, constituyentes u otras características se han caracterizado como "preferidos." No deben interpretarse de ninguna manera que caracterizaciones de características "preferidas" consideren que dichas características son obligatorias, esenciales o críticas para la invención.

25 Ejemplos

Se prepararon las membranas de muestra usando una línea de fabricación de membranas a escala piloto. Se colaron los soportes de polisulfona a partir de disoluciones al 16,5% en peso en dimetilformamida (DMF) y se empaparon posteriormente en una disolución acuosa de metafenilendiamina (mPD). Entonces se arrastró el soporte resultante a través de una mesa de reacción a una velocidad constante mientras se aplicó una capa uniforme, fina de una disolución de recubrimiento apolar. La disolución de recubrimiento apolar incluía un disolvente isoparafínico (ISOPAR L), una combinación de cloruro de ácido de trimesoilo (TMC) y/o 1-carboxi-3,5-dicloroformilbenceno (mhTMC) con y sin mesitileno (razón en volumen 90:10 con Isopar). Se retiró el exceso de disolución apolar y se pasó la membrana de material compuesto resultante a través de tanques de aclarado con agua y hornos de secado. Las láminas de membrana de muestra (i) se almacenaron en agua desionizada a pH 6 hasta la prueba; o (ii) se empaparon durante aproximadamente 15 minutos en una disolución a 0-10°C preparada combinando NaNO₂ al 0,05% p/v y HCl al 0,1% p/v y después se aclararon y almacenaron en agua desionizada a pH 9 hasta la prueba o (iii) se impregnaron primero con disoluciones de mPD (ejemplo 1)/ ácido aminosalicílico (ejemplo 2) durante 15 minutos y después se empaparon durante aproximadamente 15 minutos en una disolución a 0-10°C preparada combinando NaNO₂ al 0,05% p/v y HCl al 0,1% p/v y después se aclararon y almacenaron en agua desionizada a pH 9 hasta la prueba. Se efectuó la prueba con una mezcla de 2000 ppm de NaCl y 5 ppm de disolución de boro a temperatura ambiente, pH 8 y 1,03 kPa (150 psi).

Tabla 1

Membrana	Flujo promedio (GFD)	Paso de NaCl "SP" promedio (%)	Desviación estándar de flujo promedio (GFD)	Desviación estándar de SP promedio (%)
Control	9,2	2,02	0,91	0,02
Control postratamiento	7,1	2,15	0,27	0,28
Control postratamiento con mPD	7,3	1,52	1,77	0,36
Control con mesitileno	33,7	0,82	0,88	0,03
Control postratamiento con mesitileno	34,5	0,69	1,71	0,04

ES 2 704 238 T3

Control postratamiento con mesitileno y mPD	30,7	0,60	1,60	0,01
Control con mesitileno y mh-TMC	37,8	0,56		
Control postratamiento con mesitileno y mh-TMC	36,3	0,54	3,48	0,02
Control postratamiento con mesitileno, mh-TMC y mPD	35,4	0,43	0,89	0,03

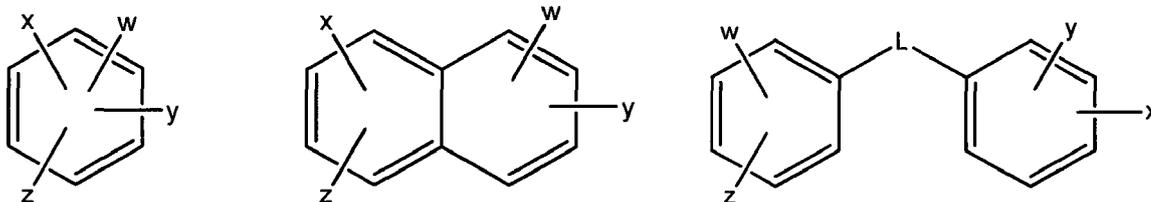
Tabla 2

Membrana	Flujo promedio (GFD)	Paso de NaCl "SP" promedio (%)	Desviación estándar de flujo promedio (GFD)	Desviación estándar de SP promedio (%)
Control	10,4	1,86	0,67	0,38
Control postratamiento	8,8	2,48	1,26	0,69
Control postratamiento con ácido aminosalicílico	6,7	1,30	1,33	0,49
Control con mesitileno	36,3	0,90	3,23	0,14
Control postratamiento con mesitileno	37,6	1,16	1,75	0,27
Control postratamiento con mesitileno y ácido aminosalicílico	29,7	0,43	2,26	0,07
Control con mesitileno y mh-TMC	38,0	0,60	2,99	0,03
Control postratamiento con mesitileno y mh-TMC	44,4	0,63	1,17	0,08
Control postratamiento con mesitileno, mh-TMC y ácido aminosalicílico	36,5	0,44	2,62	0,04

REIVINDICACIONES

1. Método para fabricar una membrana de poliamida de material compuesto que comprende un soporte poroso y una capa de poliamida en película fina, en el que el método comprende:
- 5 i) aplicar una disolución polar que comprende un monómero de amina polifuncional y una disolución apolar que comprende un monómero de haluro de acilo polifuncional en una superficie de un soporte poroso y polimerizar de manera interfacial los monómeros para formar una capa de poliamida en película fina;
- ii) tratar la capa de poliamida en película fina con un compuesto de areno polifuncional que comprende 1 ó 2 anillos de benceno sustituidos colectivamente con los siguientes cuatro grupos funcionales:
- (a) un primer grupo funcional (w) seleccionado de: $-NR_4R_5$ y $-OH$,
- 10 (b) un segundo grupo funcional (x) seleccionado de: $-NR_4R_5$, $-OH$, $-COOH$ y $-SO_3H$,
- (c) un tercer grupo funcional (y) se selecciona de: $-H$, $-NR_4R_5$, $-OH$, $-COOH$ y $-SO_3H$,
- (d) un cuarto grupo funcional (z) seleccionado de: $-H$, $-CH_3$, $-NR_4R_5$, $-OH$, $-COOH$ y $-SO_3H$, en el que (R_4) y (R_5) se seleccionan independientemente de: $-H$ y grupos hidrocarbilo que comprenden desde 1 hasta 10 átomos de carbono; y
- 15 iii) exponer la capa de poliamida en película fina a ácido nítrico;
- en el que la disolución apolar comprende además al menos el 50% en volumen de un hidrocarburo alifático C_5 a C_{20} y desde el 3 hasta el 15% en volumen de benceno o benceno sustituido con uno o más grupos alquilo C_1 a C_6 .

2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto de areno polifuncional se representa mediante al menos una de:
- 20



en la que (L) se selecciona de: un enlace entre los anillos, un grupo alquileo que comprende desde 1 hasta 6 átomos de carbono y un grupo oxialquileo que comprende desde 1 hasta 6 átomos de carbono.

3. Método según la reivindicación 1, en el que la disolución apolar comprende un monómero que contiene ácido que comprende un resto de hidrocarburo C_2 - C_{20} sustituido con al menos un grupo funcional ácido carboxílico o una sal del mismo y al menos un grupo funcional reactivo con amina seleccionado de: haluro de acilo, haluro y anhídrido de sulfonilo, en el que el monómero que contiene ácido es diferente del monómero de haluro de acilo polifuncional.
- 25
4. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de tratamiento de la capa de poliamida en película fina con un compuesto de areno polifuncional se realiza antes de la etapa de exposición de la capa de poliamida en película fina a ácido nítrico.
- 30
5. Método según la reivindicación 4, en el que la disolución apolar comprende 1,3,5-trimetilbenceno.
6. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa de tratamiento de la capa de poliamida en película fina con un compuesto de areno polifuncional se realiza después de la etapa de exposición de la capa de poliamida en película fina a ácido nítrico.
- 35
7. Método según la reivindicación 1, en el que la disolución apolar comprende un monómero que contiene ácido que comprende al menos dos grupos funcionales reactivos con amina.
8. Método según la reivindicación 1, en el que la capa de poliamida en película fina tiene un contenido en ácido carboxílico disociado de al menos 0,18 moles/kg a pH 9,5, medido por RBS antes de la etapa de exposición de la capa de poliamida en película fina a ácido nítrico.
- 40
9. Método según la reivindicación 1, en el que (w) se selecciona de: $-NR_4R_5$ y $-OH$; (x) se selecciona de de: $-COOH$ y $-SO_3H$; (y) se selecciona de: $-H$, $-COOH$ y $-SO_3H$; (z) se selecciona de: $-H$, $-CH_3$, $-COOH$ y $-SO_3H$; y (R_4) y (R_5) se seleccionan independientemente de: $-H$ y grupos hidrocarbilo que comprenden desde 1 hasta 10 átomos de carbono.

10. Método según la reivindicación 1, en el que (w) se selecciona de: $-NR_4R_5$; (x) se selecciona de: - OH; (y) seleccionado de: -H, -COOH y $-SO_3H$; (z) se selecciona de: -H, -CH, -COOH y $-SO_3H$ y (R_4) y (R_5) se seleccionan independientemente de: -H y grupos hidrocarbilo que comprenden desde 1 hasta 10 átomos de carbono.