

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 823**

51 Int. Cl.:

B01D 61/02 (2006.01)
B01D 65/08 (2006.01)
B01D 65/02 (2006.01)
B01D 69/02 (2006.01)
B01D 69/12 (2006.01)
B01D 71/56 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2010 PCT/US2010/040417**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2011 WO11008549**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2010 E 10800304 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2448657**

54 Título: **Membranas TFC para RO híbridas mejoradas con aditivos nitrogenados**

30 Prioridad:

29.06.2009 US 221214 P
15.10.2009 WO PCT/US2009/060924
15.10.2009 WO PCT/US2009/060927
16.10.2009 WO PCT/US2009/060929
16.10.2009 WO PCT/US2009/061109

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2019

73 Titular/es:

NANOH2O INC. (100.0%)
750 Lairport Street
El Segundo, California 90245, US

72 Inventor/es:

KURTH, CHRISTOPHER JAMES;
KOEHLER, JEFFREY ALAN;
ZHOU, MEIJUAN;
ANDERSON HOLMBERG, BRETT y
BURK, ROBERT LEON

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 715 823 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).

MEMBRANAS TFC PARA RO HÍBRIDAS MEJORADAS CON ADITIVOS NITROGENADOS**DESCRIPCIÓN****5 Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención:**

10 Esta invención se refiere a membranas de discriminación, tales como membranas de material compuesto de película delgada (TFC) o similares: tales como membranas TFC híbridas con aditivos de nanopartículas, incluyendo al menos un aditivo que forma compuestos de halamina cuando se expone a un halógeno tal como nitrógeno y/o compuestos que contienen liberación de nitrógeno concretamente útiles para ósmosis inversa o directa, por ejemplo, para purificar agua, tal como se define en las reivindicaciones.

15 2. Antecedentes de la invención:

Se conocen membranas para ósmosis inversa producidas mediante polimerización interfacial de un monómero en una fase apolar (por ejemplo, orgánica) junto con un monómero en una fase polar (por ejemplo, acuosa) sobre una membrana de soporte porosa como membranas TFC y se usan cuando se requieren características de flujo y rechazo sustancial, por ejemplo, en la purificación de agua. Se han añadido diversos materiales a membranas TFC con la esperanza aumentar el flujo sin reducir las características de rechazo y han tenido un éxito limitado. Además, tales membranas están sujetas a incrustación dando como resultado un flujo reducido ya que se cree que los contaminantes, por ejemplo, procedentes de agua de mar o salobre que va a purificarse, se acumulan sobre la superficie de la capa de discriminación de la membrana TFC.

25 Las membranas TFC se pusieron a disposición aproximadamente en los años 1970 y demostraron ser satisfactorias comercialmente para algunas tareas de RO (*reverse ósmosis*, ósmosis inversa). Se ha realizado un desarrollo adicional sustancial para mejorar las características operativas de las membranas, incluyendo permeabilidad o flujo, rechazo y resistencia a la incrustación.

30 Tal como se muestra, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 4.950.404 de Chau, a finales de los años 1980, se afirmó haber añadido un disolvente polar aprótico a la disolución acuosa antes de ponerse en contacto con una disolución de haluro de ácido para polimerización interfacial para potenciar las características operativas de la membrana resultante.

35 Tal como se muestra, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.989.426 de Hirose a mediados de los años 1990, se afirmó haber añadido alcoholes, éteres, cetonas, ésteres, hidrocarburos halogenados, compuestos que contienen nitrógeno y compuestos que contienen azufre seleccionados antes de polimerización interfacial para mejorar características de membrana.

40 Tal como se muestra, por ejemplo, en la patente estadounidense n.º 5.693.227 de Costa a mediados de los años 1990, se afirmó haber añadido catalizadores a la fase acuosa para acelerar la polimerización interfacial, produciendo membranas TFC con una superficie más lisa.

45 Tal como se muestra, por ejemplo, en Mickols, patente estadounidense 6.562.266, aproximadamente en el año 2000, se afirmó haber añadido compuestos que incluían fósforo u otros materiales como agente complejante a haluro de acilo antes de polimerización interfacial. Se afirmó que se retenía una cantidad detectable del material añadido, en la membrana de discriminación como resultado de la formación de un complejo entre el material añadido y el haluro de acilo.

50 Las numerosas, y variadas, formulaciones propuestas para membranas TFC en algunos casos tienen características operativas de membrana diferentes (tales como flujo, rechazo y resistencia a la incrustación) que hacen que sean más adecuadas para diferentes tareas. Estas tareas están definidas normalmente por la calidad del agua entrante, diseño de planta y calidad del agua producto requerida, que establecen conjuntamente las condiciones operativas de la planta (tal como la presión aplicada requerida). Por ejemplo, de manera convencional se espera que las membranas para su uso en la purificación de agua salobre se encuentren una salinidad sustancialmente menor, y que funcionen a una presión sustancialmente menor, que una membrana útil para desalinización de agua de mar.

55 Una especificación típica para una membrana TFC usada para agua salobre RO puede requerir un flujo mínimo de al menos 20 GFD (galones por pie cuadrado al día de líquido filtrado) (34 l/m²h) con un mínimo del 99,5% de rechazo de sal cuando se hace funcionar a una presión de trabajo de aproximadamente 220 psi (1.517 MPa) con agua salobre que tiene una salinidad esperada de aproximadamente 2000 ppm (partes por millón) o menos. Por otra parte, una especificación típica para membranas TFC que van a usarse para RO de agua de mar puede requerir un flujo mínimo de 20 GFD (34 l/m²h) con un mínimo del 99,5% de rechazo de sal cuando se hacen funcionar a una presión de trabajo de aproximadamente 800 psi (5.516 MPa) con agua de mar que tiene una salinidad esperada de 32000 ppm o más.

Las membranas TFC adecuadas para su uso con agua salobre, es decir, a baja presión y carga de sal, normalmente no funcionarán bien, cuando se hacen funcionar a la mayor presión y salinidad usadas para la purificación de agua de mar. No hay un modo claro de predecir su rendimiento en las condiciones de salinidad y operativas usadas para agua de mar exactamente, sin embargo puede afirmarse que tales membranas pierden normalmente permeabilidad y capacidad de rechazo de sal a medida que aumenta la salinidad.

Como ejemplo, Mickols en el ejemplo 35 da a conocer el uso de un aditivo de compuesto de fósforo particular que se afirma que produce una membrana TFC que tiene características operativas de membrana, incluyendo 19,5 GFD y (33,15 l/m²h) 99,6% rechazo cuando se hacen funcionar a 150 psi (1.034 MPa) con una salinidad de 2000 ppm. Aunque estas características pueden ser adecuadas para ósmosis inversa de agua salobre, no hay un modo razonable para predecir cómo usar tal información en la formulación de una membrana TFC adecuada para su uso en las condiciones requeridas para ósmosis en agua de mar que no sea en su preparación y prueba.

Basándose en información disponible de manera pública, de manera convencional se producen membranas TFC que tienen propiedades de membrana adecuadas para ósmosis inversa de agua de mar, sin los diversos aditivos comentados en la técnica anterior, presumiblemente porque tales aditivos tienden a tener una acción perjudicial sobre el rechazo de las membranas TFC.

Un problema habitual de las membranas TFC convencionales diseñadas para desalinización de agua de mar, es el control de calidad y la variabilidad en el rendimiento del producto. Es decir, se cree que fabricar membranas TFC con flujo, rechazo y resistencia a la incrustación predecibles para RO de agua de mar ha sido tan difícil, que las instalaciones de fabricación no están capacitadas, en algunos casos, para preparar un producto específico, o es necesario cambiar la formulación de un producto para mantener las propiedades de membrana requeridas.

Recientemente, tal como se da a conocer en Hoek *et al.*, documentos WO 2006/098872, WO 2008/057842 y US 2008/0237126, el Laboratorio de Investigación sobre Tecnología de Membranas y Nanomateriales de UCLA determinó que la adición de determinadas nanopartículas, tales como LTA, y otros materiales podía usarse para mejorar características operativas de membrana de TFC a presiones operativas, y salinidades esperadas adecuadas para su uso en ósmosis inversa de agua de mar. El documento WO 2006/098872 A2 se refiere a una membrana de nanomaterial compuesto y a métodos de producción y uso de la misma. En el documento US 2008/0237126 A1 se da a conocer una estructura de soporte de micro y nanomaterial compuesto para membranas de película delgada para ósmosis inversa. El documento WO 2006/030411 A1 identifica el procedimiento para mejorar membranas. El documento WO 00/76641 A1 se refiere a una membrana de material compuesto con superficie de poliamida modificada con poli(óxido de alqueno). El documento WO 2004/022491 A1 describe la desinfección de una membrana para ósmosis inversa. Wei X. *et al.*, Journal of Membrane Science, 2010, 346, 152-162 se refiere a un método novedoso de modificación de superficie en una membrana de material compuesto de película delgada para ósmosis inversa mediante injerto de un derivado de hidantoína. Además, los mismos autores identifican en Journal of Membrane Science, 2010, 351, 222-233 una modificación de superficie de membranas de poliamida aromática para ósmosis inversa comerciales mediante polimerización de injerto de 3-alil-5,5-dimetilhidantoína.

Se conoce bien el uso de cloro como agente bioestático en suministros de agua. Sin embargo, las membranas para RO convencionales son normalmente inestables frente al cloro y después de exposición a dosis relativamente bajas de cloro en el agua de alimentación se degradan químicamente a menudo, comprometiendo la capacidad de la membrana para rechazar impurezas. Se cree que las membranas para RO se dañan por la exposición a cloro a través de reacción química o bien en grupos amina terminales, o bien en los grupos amida que constituyen parte de la estructura principal del polímero, de la capa de discriminación. Como resultado, las membranas para RO convencionales normalmente retiran cloro del agua de alimentación en una etapa adicional para impedir que se produzca el daño de la membrana. Además del coste de esta etapa adicional, la retirada de cloro del agua de alimentación conduce a zonas de la membrana en las que puede producirse crecimiento biológico. Como resultado, la incrustación biológica de las membranas para RO es un problema generalizado que limita el rendimiento de sistemas para RO.

Lo que son necesarias son técnicas para fabricar membranas TFC, en particular membranas TFC, adecuadas para el funcionamiento a las mayores presiones y salinidades requeridas para ósmosis inversa de agua de mar, que tienen un mayor flujo del que puede lograrse a partir de membranas TFC producidas sin tales aditivos. Tales membranas TFC deseables también deben tener un rechazo de sal adecuadamente alto, preferiblemente del orden de aproximadamente el 99,5%.

Lo que son necesarias también son técnicas para impedir un flujo reducido que resulta de la formación de biopelículas sobre la superficie de la membrana, por ejemplo, incrustación, y técnicas para evitar o minimizar la degradación de membranas del tipo para RO frente a cloro aumentando la estabilidad frente al cloro de las membranas.

También sería deseable tener una resistencia aumentada a la incrustación, así como mayor flujo y altas tasas de rechazo, en comparación con una membrana TFC producida del mismo modo con la misma química pero sin los

aditivos.

Todavía más, sería deseable poder producir tales membranas TFC con características y rendimiento predecibles de manera continua.

5 Todavía más, sería deseable poder producir membranas TFC antiincrustación con características de superficie bioestáticas que pudieran recargarse con exposición a cloro u otros halógenos.

10 Todavía más, sería deseable producir membranas TFC para su uso con agua clorada que no estuvieran tan sujetas a degradación por cloro como las membranas TFC convencionales.

15 Todavía más, sería deseable producir membranas TFC antiincrustación para su uso con agua clorada que no estuvieran tan sujetas a degradación por cloro como las membranas TFC convencionales y producir preferiblemente tales membranas TFC para RO antiincrustación que puedan recargarse para mantener su resistencia y su eficiencia antiincrustación.

20 También son necesarias membranas TFC con tales características operativas de membrana para muchos otros usos más allá de la purificación de agua de mar, incluyendo pero sin limitarse a purificación de agua salobre, reutilización de aguas residuales, generación de agua ultrapura, tratamiento de aguas industriales, otras tareas de RO, ósmosis directa y ósmosis por presión retardada.

Breve descripción de los dibujos

25 La figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra las capas usadas en el procedimiento de fabricación de la membrana 10 TFC de referencia en la que están presentes aditivos 16 en la fase 14 acuosa.

La figura 2 es un diagrama de bloques que ilustra las capas usadas en el procedimiento de fabricación de la membrana 10 TFC de referencia en la que están presentes aditivos 16 en la fase 18 orgánica.

30 La figura 3 es un diagrama de bloques que ilustra las capas usadas en el procedimiento de fabricación de la membrana 10 TFC de referencia en la que están presentes aditivos 16 tanto en la fase 14 acuosa como en la fase 18 orgánica.

35 La figura 4 es un diagrama de bloques que ilustra las capas usadas en el procedimiento de fabricación de la membrana 10 TFC de referencia en la que están presentes aditivos 16 en una disolución 18 orgánica y en la disolución 15 acuosa entre la membrana 12 de soporte porosa y la fase 14 acuosa.

40 La figura 5 es un diagrama de bloques que muestra el uso de una membrana TFC de referencia, que tiene aditivos 16 en una capa 24 de discriminación de capas, en un procedimiento de ósmosis inversa.

La figura 6 es un diagrama de bloques que muestra el funcionamiento de la membrana 10 TFC, en la que estaban presentes aditivos 16 durante la polimerización interfacial de la capa 24 de discriminación, en un procedimiento de ósmosis inversa.

45 La figura 7 es un diagrama de bloques que muestra el funcionamiento de la membrana 10 TFC de referencia que incluye la capa 30 hidrófila, en la que estaban presentes aditivos 16 durante la polimerización interfacial de la capa 24 de discriminación y en la fabricación del soporte 12 y el material 10 textil, en un procedimiento de ósmosis inversa.

50 La figura 8 es una vista en despiece ordenado de la membrana 10 de referencia en la que penetran aditivos 16, tales como aditivos nanoestructurados, las superficies superior y/o inferior de la membrana 24 de discriminación.

55 La figura 9 es una vista en despiece ordenado de la membrana 10 de referencia en la que hay aditivos 16, tales como aditivos nanoestructurados, entre la membrana 24 de discriminación y el soporte 12.

La figura 10 es una vista esquemática de la membrana 12 de soporte de referencia durante la fabricación en la que se recubre una disolución 13 de colada, que incluye aditivos 16 tales como aditivos de nanopartículas, sobre el material 20 textil en la placa 15 de vidrio.

60 La figura 11 es la estructura química de mhTMC o monohidrolizado.

La figura 12 es un gráfico que representa el análisis de ¹H-RMN de la pureza de mhTMC sintetizado.

65 La figura 13 (referencia) es una ilustración gráfica de curvas 32, 34 de flujo y rechazo para concentraciones crecientes del aditivo 16, tal como lote 1 de mhTMC, que indican un intervalo de concentraciones preferidas de mhTMC u otros aditivos 16 (zona 45 sombreada) que rodean el eje de deflexión A 44, en el que parece que se

producen una o más no linealidades o deflexiones en el crecimiento del flujo y la disminución del rechazo así como el eje de deflexión B 46 que indica concentraciones del aditivo 16 que parecen dañar la membrana 10.

5 La figura 14 (referencia) es una ilustración gráfica de curvas 36, 38 de flujo y rechazo para concentraciones crecientes del aditivo 16, tal como el lote 2 de mhTMC, y de curvas 40, 42 de flujo y rechazo para concentraciones crecientes del aditivo 16, tal como el lote 2 de mhTMC filtrado, que indican un intervalo de concentraciones preferidas del aditivo 16 que incluyen el eje de deflexión A 48 (zona 49 sombreada) en el que parece que se producen una o más no linealidades o deflexiones en el crecimiento del flujo y la disminución del rechazo.

10 La figura 15 (referencia) es una comparación gráfica de la reducción del flujo de entrada con respecto al tiempo en la membrana 10 con el aditivo 16 de LTA, la membrana 10 con otro aditivo 16 y la membrana 10 híbrida con aditivos 16 que incluyen el LTA y el otro aditivo usado en las primeras dos membranas mostradas en esta figura.

15 La figura 16 es un diagrama de bloques de una realización de la membrana 10 TFC para RO híbrida según la presente invención que incluye la capa 52 antiincrustación que contiene nitrógeno sobre la capa 24 de discriminación con el sensor 54 intercalado entre las mismas.

20 La figura 17 es un diagrama de bloques de otra realización de la membrana 10 TFC híbrida según la presente invención que incluye distintas regiones o dominios 56 que contienen nitrógeno en la capa 52 antiincrustación sobre la capa 24 de discriminación que se muestra que incluye polímeros 58 nitrogenados.

Las figuras 18 y 19 son diagramas de flujo funcionales que ilustran algunas de las posibles operaciones de las técnicas de protección de discriminación y antiincrustación.

25 **Sumario de la invención**

Se proporciona una membrana para RO con capacidad antiincrustación usando un halógeno, tal como cloro, para formar halaminas sobre la superficie de contacto con corriente de alimentación de la membrana para RO. Es decir, la presente invención proporciona un método de producción de una membrana para RO, antiincrustación tal como se define en la reivindicación 1 así como una membrana formada mediante el procedimiento tal como se define en la reivindicación 4. Se identifican realizaciones preferidas en reivindicaciones dependientes. Los ejemplos ilustran generalmente la preparación de membranas para RO que no contienen una capa antiincrustación.

35 Algunas membranas para RO, tales como membranas TFC para RO de referencia y TFC híbridas, están sujetas a degradación operativa debido a halógenos tales como cloro en agua de alimentación clorada. Se proporciona un compuesto de formación de halamina que reacciona con halógenos para formar halaminas al menos con dos propósitos diferentes. Los halógenos que pueden migrar hasta la capa de discriminación, que se dañarían de ese modo, se convierten en halaminas. La halamina impide que los halógenos entren en contacto con la capa de discriminación y protege de ese modo la capa de discriminación.

40 Los compuestos de formación de halamina, es decir compuestos que forman halaminas cuando se exponen a halógenos, incluyen las especies de nitrógeno comentadas a continuación y tal como se definen en la reivindicación 1 y pueden describirse en el presente documento como nitrógeno reactivo con halógeno o simplemente nitrógeno reactivo. Además, un exceso de nitrógeno reactivo con halógeno u otro compuesto de formación de halamina que reacciona con halógenos para formar halaminas tal como se define en las reivindicaciones, permite la adición de halógenos adicionales para reponer las halaminas sobre la superficie de contacto con corriente de alimentación que se han sacrificado en la tarea antiincrustación. Además, la halamina así formada puede actuar como biocida e impedir la formación de biopelícula sobre la superficie de la membrana.

50 Como ejemplo sencillo, un exceso de nitrógeno reactivo con halógeno puede emplearse ventajosamente en y/o sobre y/o delante de una membrana para RO, concretamente una membrana TFC híbrida usada para purificar agua clorada. Una vez cargada, es decir, una vez que una cantidad adecuada del nitrógeno reactivo con halógeno u otro compuesto de formación de halamina en exceso se ha expuesto a cloro de modo que se han formado cloraminas a partir de la misma, las cloraminas sobre la superficie de corriente de alimentación de la membrana actúan como agente antiincrustación. Es decir, las cloraminas interaccionan con contaminantes biológicos en la corriente de alimentación que se depositarían si no sobre la superficie de contacto con corriente de alimentación como material de incrustación. Como resultado, la superficie de alimentación puede protegerse de ese modo mediante tanto las actividades antibacterianas del cloro en la corriente de alimentación así como del cloro en las cloraminas sobre la superficie de corriente de alimentación de la membrana para RO.

60 Las cloraminas tal como se definen en las reivindicaciones u otras halaminas tenderán a desarrollarse en primer lugar sobre la cara de corriente de alimentación de la capa antiincrustación, que es la cara de la capa que se encuentra en primer lugar con la corriente de alimentación. La capa de cloraminas formadas puede tener la capacidad de reducir la penetración de la cara de corriente de alimentación de la capa antiincrustación y proteger de ese modo la capa de discriminación frente al daño por el cloro.

65

- 5 Puede producirse carga de manera natural porque la exposición al cloro en el agua de la corriente de alimentación clorada puede reaccionar con el nitrógeno reactivo con cloro para formar la cloramina. Puede preferirse cargar la membrana para producir las cloraminas mediante la aplicación de cloro directamente, por ejemplo, aplicando una disolución que contiene cloro no contaminada a la cara de corriente de alimentación. Además, debido al exceso de nitrógeno reactivo con halógeno, puede repetirse la carga de manera intermitente para añadir más cloro para crear más cloraminas sobre la cara de corriente de alimentación. Esto puede denominarse recarga y puede ser particularmente útil cuando se hace funcionar la membrana para RO con una corriente de alimentación no clorada (o sólo ligeramente clorada) pero contaminada biológicamente.
- 10 Los intervalos operativos entre la carga original y la primera recarga así como entre recargas posteriores pueden determinarse basándose en predicciones o en el historial operativo. Sin embargo, puede ser ventajoso basar los intervalos en la detección del halógeno, tal como cloro, a medida que migra hacia la capa de discriminación en la que puede degradar químicamente la capa de discriminación al reducir, por ejemplo, la eficiencia de rechazo de la membrana para RO para sales en la corriente de alimentación. Puede colocarse de manera ventajosa un detector, tal como un detector RFID, entre la cara de corriente de alimentación y la capa de discriminación para detectar el avance del cloro. La lectura del detector, preferiblemente de un detector de detección remota, puede indicar cuando ha alcanzado el cloro la cara de corriente de alimentación de la capa de discriminación, o una distancia predeterminada desde la misma, para indicar cuándo se requiere recarga.
- 15
- 20 En la capa de recubrimiento antiincrustación formada según la presente invención, la especie de nitrógeno reactiva en exceso puede proporcionarse de muchas formas diferentes. Según la presente invención, la especie de nitrógeno se añade a la fase orgánica antes de polimerización interfacial para formar la membrana de discriminación. Como resultado, la especie de nitrógeno reactiva está contenida normalmente dentro de regiones o dominios independientes dentro del polímero de la capa de discriminación. Cuando se carga de manera apropiada, la especie de nitrógeno reactiva con halógeno forma cloraminas en la cara de corriente de alimentación de la capa de discriminación que se formó mediante polimerización interfacial. La capa antiincrustación se forma de ese modo sobre la superficie de corriente de alimentación de la capa de discriminación.
- 25
- 30 Además, se describe en el presente documento que una especie de nitrógeno reactiva, u otro material de formación de halamina, puede ser un componente de y/o haberse añadido una capa de recubrimiento aplicada a la superficie de la capa de discriminación. El otro material de formación de halamina, tal como nitrógeno reactivo, puede estar contenido dentro de dominios tal como se comentó anteriormente con respecto a la capa de discriminación según la presente invención, o puede dispersarse en la totalidad de la capa de recubrimiento para formar una capa de recubrimiento antiincrustación.
- 35
- La capa antiincrustación o una capa de recubrimiento de referencia descrita en el presente documento puede usarse ventajosamente con agua de alimentación clorada o no clorada que va a purificarse y/o recargarse de manera regular o intermitente para prolongar la vida del conjunto de membrana para RO.
- 40
- 45 En un primer aspecto, se presenta un método de producción de una membrana para ósmosis inversa (RO), antiincrustación en el presente documento que incluye formar una membrana para RO y formar una capa antiincrustación que incluye halaminas entre una corriente de alimentación y la membrana para RO, reduciendo la capa antiincrustación la incrustación de la membrana para RO haciendo reaccionar material biológico, tal como bacterias, en la corriente de alimentación cuando están presentes halaminas según la reivindicación 1. Puede añadirse nitrógeno reactivo tal como se define en la reivindicación 1 a la capa antiincrustación en una forma que reacciona con halógenos aplicada a la membrana para RO para formar las halaminas. Los halógenos pueden aplicarse a la membrana para RO mediante la corriente de alimentación.
- 50
- 55 La capa antiincrustación puede cargarse por separado con halógenos que reaccionan con el nitrógeno para formar la halamina o puede cargarse con halógenos en la corriente de alimentación que reaccionan para formar las halaminas con el nitrógeno. La capa antiincrustación puede recargarse con halógenos adicionales que reaccionan para formar halaminas adicionales con el nitrógeno, antes de que se dañe operativamente la membrana para RO por el halógeno. Puede producirse recarga cuando los halógenos en la capa de recubrimiento se han disminuido suficientemente para reducir sustancialmente la eficiencia antiincrustación de la capa antiincrustación. Además, puede programarse que se produzca recarga cuando el contenido de halamina en la capa antiincrustación ha disminuido en una cantidad fija.
- 60
- Por ejemplo, puede programarse que se produzca recarga cuando el contenido de halamina en la capa antiincrustación ha disminuido al menos en el intervalo del 10% al 90%, del 25% al 75% o en aproximadamente el 50% de su valor inmediatamente después de la carga.
- 65
- Puede situarse un detector, que puede leerse de manera remota, entre la corriente de alimentación y la membrana para RO para determinar cuándo los halógenos han penetrado o están a punto de penetrar o están en las proximidades de la membrana para RO. Puede programarse que se produzca recarga según una salida del detector que puede leerse de manera remota.

Generalmente, la especie de nitrógeno reactiva con halógeno en la capa antiincrustación puede proporcionarse en forma de aminas, imidas, sulfonamidas, hidantoína (5,5-disustituida) o imidazolidin-4-ona que reacciona con halógenos aplicados a la membrana para RO antiincrustación para formar las halaminas. Según la presente invención, se usa polisulfona sustituida con sulfonamida como especie de nitrógeno reactiva con halógeno.

Tal especie de nitrógeno en la capa antiincrustación puede estar en forma de distintas regiones o dominios, tales como en nanopartículas, de nitrógeno reactivo dispersos dentro de otro material, aplicándose las distintas regiones de nitrógeno que reaccionan con halógenos a la membrana para RO antiincrustación para formar las halaminas. Alternativamente, la especie de nitrógeno puede dispersarse con material que puede también contener o no a su vez especies de nitrógeno.

La capa antiincrustación es un polímero y puede tener una estructura principal de polímero con alta resistencia a halógenos. La estructura principal de polímero es preferiblemente estable en un intervalo de pH de al menos 4 a 11 y más preferiblemente en un intervalo de pH de al menos 2 a 13. La capa antiincrustación es preferiblemente hidrófila y puede tener una permeabilidad al agua del orden de la permeabilidad al agua de la membrana para RO o mayor. El polímero de la capa antiincrustación puede tener una carga de superficie negativa que es lo suficientemente baja como para contribuir al rechazo del halógeno aplicado.

La capa antiincrustación se forma polimerizando monómeros sobre la membrana para RO. La polimerización puede inducirse térmicamente, aplicando luz UV y/o mediante injerto fuera de la membrana para RO.

La capa antiincrustación puede formarse depositando un polímero que contiene nitrógeno a partir de la disolución sobre la membrana para RO que puede reticularse, lo que sirve para inmovilizar la capa antiincrustación. La membrana para RO puede formarse poniendo en contacto una disolución de monómero apolar con una disolución de monómero polar para someter a polimerización interfacial los monómeros en presencia de nanopartículas sobre una membrana de soporte porosa.

Según la presente invención, el polímero también puede someterse a polimerización interfacial en presencia de un segundo aditivo, además de o en lugar de las nanopartículas, lo que aumenta sustancialmente la permeabilidad de la membrana para RO sin reducir sustancialmente el rechazo de contaminantes en el agua por la capa antiincrustación. El segundo aditivo puede incluir una cantidad predeterminada de TMC monohidrolizado añadido y/o un metal alcalinotérreo y/o Al, Ga, Fe, Co, Cu, Sn o Pr y/o un β -dicetonato que puede incluir acetilacetato (acac), o derivados fluorados de acetilacetona tal como 1,1,1-trifluoro-2,4-dicetopentano o 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-dicetopentano.

La membrana para RO puede formarse poniendo en contacto una disolución de monómero apolar con una disolución de monómero polar para someter a polimerización interfacial los monómeros sobre una membrana de soporte porosa en presencia de un aditivo, tal como una cantidad predeterminada de TMC monohidrolizado añadido, un metal alcalinotérreo, un β -dicetonato tal como acetilacetato (acac), un metal alcalinotérreo y/o Al, Ga, Fe, Co, Cu o P, Sn o Pr que aumenta sustancialmente la permeabilidad de la membrana para RO al agua sin reducir sustancialmente el rechazo de contaminantes en el agua por la membrana para RO.

En un aspecto adicional, el halógeno puede ser cloro y la halamina puede ser cloramina. La corriente de alimentación puede incluir agua clorada y los nitrógenos protegen la membrana para RO frente a la degradación por la cloración. Al menos parte del cloro puede estar presente en forma de hipoclorito, ácido hipocloroso, cloraminas y/o dióxido de cloro.

Todavía más, el grosor y la permeabilidad de la capa antiincrustación pueden seleccionarse para provocar la formación de halamina en la superficie de la capa antiincrustación antes de que se degrade la membrana para RO por el halógeno. Puede situarse una capa intermedia entre la capa antiincrustación y la membrana para RO de modo que el grosor y la permeabilidad de la capa antiincrustación y la intermedia son suficientes como para provocar la formación de halamina en la superficie de la capa antiincrustación antes de que se degrade la membrana para RO por el halógeno.

Puede proporcionarse suficiente nitrógeno en la capa antiincrustación para proteger la membrana para RO frente a la incrustación mediante la formación de halaminas sobre la superficie de la capa antiincrustación de manera adyacente a la corriente de alimentación, para permitir la recarga de la capa antiincrustación mediante la adición adicional de halógenos a la misma para formar halaminas adicionales y/o para impedir el daño por halógenos a la membrana para RO por el halógeno durante el funcionamiento después de múltiples recargas.

Se formó una membrana para RO mediante los procedimientos descritos anteriormente.

Además, se describe una membrana de material compuesto de película delgada en el presente documento que se produce incluyendo un primer monómero en un líquido polar, incluyendo un segundo monómero en un líquido apolar, incluyendo un tercer monómero parcialmente hidrolizado en el líquido apolar, y poniendo en contacto los líquidos polar y apolar para formar una membrana de material compuesto de película delgada (TFC) mediante

polimerización interfacial. El tercer monómero puede derivar o no del segundo monómero mediante hidrólisis.

El tercer monómero parcialmente hidrolizado puede incluirse en el segundo monómero antes de añadirse al líquido apolar y/o el tercer monómero parcialmente hidrolizado puede añadirse al segundo monómero antes de añadirse al líquido apolar. El tercer monómero parcialmente hidrolizado puede refinarse al menos parcialmente y/o al menos una porción del tercer monómero parcialmente hidrolizado puede generarse en el líquido apolar antes de que la polimerización interfacial de los líquidos forme la membrana TFC.

El líquido apolar puede incluir una concentración conocida del tercer monómero parcialmente hidrolizado antes de que la polimerización interfacial de los líquidos forme la membrana TFC. El tercer monómero parcialmente hidrolizado puede incluir al menos uno o al menos dos grupos funcionales que pueden reaccionar con el segundo monómero.

La inclusión de estructuras insolubles en el líquido apolar que da como resultado la inclusión del tercer monómero parcialmente hidrolizado o la inclusión de impurezas asociadas con el tercer monómero en el líquido apolar puede evitarse, quizás filtrando el líquido apolar después de la inclusión del tercer monómero parcialmente hidrolizado en el líquido apolar.

Los monómeros primero y segundo pueden tener la capacidad de reaccionar entre sí para formar una membrana TFC de control mediante polimerización interfacial si los líquidos polar y apolar se ponen en contacto antes de que se añada el tercer monómero parcialmente hidrolizado.

La membrana TFC tiene un flujo para un permeado mayor que un primer flujo para el permeado de la membrana TFC de control si se forma así. La membrana TFC puede tener una tasa de rechazo para otro material en un soluto igual o sólo ligeramente menor que la tasa de rechazo para el otro material en el soluto de la membrana TFC de control si se forma así. La tasa de rechazo de la membrana TFC puede ser de menos de 1 tanto por ciento menor que la tasa de rechazo de la membrana TFC de control, si se forma así.

La membrana TFC puede usarse para ósmosis inversa, por ejemplo, para producir permeado de agua pura a partir de agua salobre o agua de mar.

El tercer monómero parcialmente hidrolizado puede sintetizarse y puede ser TMC monohidrolizado (mhTMC), puede incluir TMC dihidrolizado y/o estar relativamente libre de TMC trihidrolizado.

Pueden añadirse uno o más aditivos a al menos uno de los líquidos antes de que la polimerización interfacial de los líquidos forme la membrana TFC para características operativas de membrana de la membrana TFC. Al menos uno de los aditivos puede incluir un elemento seleccionado de los grupos 3, 15 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente en forma de un complejo y/o seleccionarse de las filas 3-6 de esos grupos. Los aditivos pueden incluirse en un complejo de β -dicetonato, por ejemplo, un complejo de acetilacetato tal como un complejo de hexafluoroacetilacetato o un complejo de trifluoroacetilacetato.

Los aditivos pueden incluir un metal alcalinotérreo en al menos uno de los líquidos antes de que la polimerización interfacial de los líquidos forme la membrana TFC y/o un elemento seleccionado de los grupos 3, 15 de la tabla periódica (IUPAC), preferiblemente de las filas 3-6. Los aditivos pueden estar en forma de un complejo, tal como un complejo de β -dicetonato, particularmente un complejo de hexafluoroacetilacetato o uno de trifluoroacetilacetato. Al menos uno de los aditivos puede incluir aluminio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, galio, hafnio, indio, hierro, uno de los elementos lantánidos, praseodimio, molibdeno, paladio, fósforo, rutenio, estaño, vanadio, zinc y/o un material nanoestructurado, tal como nanopartículas, preferiblemente una zeolita tal como LTA.

El monómero de líquido polar puede incluir una amina, tal como en MPD y el monómero de líquido apolar puede incluir TMC. El complejo puede estar presente en una concentración en uno de los líquidos de desde aproximadamente el 0,005% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso. La razón de MPD en el líquido polar con respecto a TMC en el líquido apolar es inferior a 20 y preferiblemente inferior a 14. La razón puede ser lo suficientemente baja de modo que la membrana TFC tiene un flujo sustancialmente mayor que la membrana TFC de control si se forma. La concentración de TMC en el líquido apolar puede ser lo suficientemente alta de modo que la membrana TFC tiene un flujo sustancialmente mayor que la primera membrana, si se produce.

Puede producirse una membrana TFC según cualquiera de los aspectos, solos o en combinación, descritos en el presente documento.

Se han desarrollado técnicas mejoradas para el uso de nanopartículas en membranas TFC y se describen en el presente documento incluyendo el uso combinado de nanopartículas y/o nanotubos con metales alcalinotérreos, TMC monohidrolizado y/u otros aditivos moleculares en membranas TFC de nanomaterial compuesto híbridas con características aumentadas de flujo, rechazo y antiincrustación.

5 En otro aspecto, las nuevas membranas TFC de nanomaterial compuesto híbridas, junto con concentraciones e intervalos más ventajosos de TMC, razones de MPD con respecto a TMC así como el descubrimiento de puntos de deflexión en las concentraciones de aditivos, tales como TMC monohidrolizado, hacen que sea posible el diseño y la fabricación de membranas TFC de nanomaterial compuesto de ingeniería con características seleccionadas de flujo, rechazo y antiincrustación.

10 En un aspecto adicional, algunos de los aditivos adicionales, particularmente los metales alcalinotérreos y TMC monohidrolizado, pueden usarse para el diseño y la fabricación de membranas TFC de alto flujo, rechazo e antiincrustación. Estas membranas también pueden usar ventajosamente las concentraciones y los intervalos de TMC, razones de MPD con respecto a TMC y puntos de deflexión ventajosos en las concentraciones de aditivos para proporcionar características óptimas para circunstancias particulares.

15 Puede producirse una membrana de material compuesto de película delgada combinando dos o más aditivos con cualquiera o ambos de un líquido polar que tiene un primer monómero en el mismo y un líquido apolar que tiene un segundo monómero en el mismo y poniendo en contacto los líquidos polar y apolar para formar una membrana selectiva mediante polimerización interfacial, en la que al menos uno de los dos o más aditivos es un aditivo nanoestructurado.

20 El aditivo nanoestructurado puede ser una nanopartícula de zeolita, tal como zeolita LTA, FAU y/o beta o un complejo de estructura organometálica, tal como CuMOF.

25 Uno de los aditivos puede incluir una concentración predeterminada de TMC monohidrolizado y/o TMC dihidrolizado además de los aditivos nanoestructurados. También puede incluirse un complejo que incluye un metal alcalinotérreo además de los aditivos nanoestructurados y/o un complejo que incluye un elemento seleccionado de los grupos 3, 15, filas 3-6 de la tabla periódica (IUPAC) puede añadirse en los aditivos nanoestructurados. Estos aditivos adicionales pueden incluir aluminio, cadmio, cromo, cobalto, cobre, galio, hafnio, indio, hierro, uno de los elementos lantánidos, molibdeno, paladio, fósforo, rutenio, estaño, vanadio o zinc.

30 El líquido polar puede incluir una amina, tal como MPD, y el líquido apolar incluye TMC en el que la razón de MPD con respecto a TMC es inferior a 14, lo suficientemente baja de modo que la membrana selectiva resultante tiene un flujo sustancialmente mayor que el de una membrana de control. La concentración de TMC puede ser lo suficientemente alta de modo que se potencia el efecto de uno o más de los aditivos, en la membrana selectiva resultante, para producir un flujo sustancialmente mayor que el de una membrana de control.

35 Se dan a conocer técnicas que incluyen un procedimiento de polimerización interfacial para preparar una membrana para RO altamente permeable poniendo en contacto una primera disolución que contiene 1,3-diaminobenceno, y una segunda disolución que contiene cloruro de trimesoilo, para fabricar una membrana para RO altamente permeable en el que al menos una de las disoluciones contiene nanopartículas bien dispersas cuando se ponen en contacto.

40 De manera similar, una primera disolución que contiene 1,3-diaminobenceno, y/o una segunda disolución que contiene cloruro de trimesoilo, pueden contener nanopartículas bien dispersas y ponerse en contacto para formar una membrana para RO en la que al menos el 20% del área superficial de membrana consiste en nanopartículas.

45 Según la presente invención, una primera disolución que contiene monómero de poliamina, y una segunda disolución que contiene un monómero de haluro de acilo polifuncional, en el que está presente un compuesto de aditivo molecular en una o ambas disoluciones durante la reacción de polimerización pueden usarse para fabricar una membrana TFC.

50 De manera similar, un procedimiento de polimerización interfacial para preparar una membrana para RO altamente permeable de baja incrustación puede incluir poner en contacto sobre una membrana de soporte porosa, una primera disolución que contiene un monómero de poliamina, y una segunda disolución que contiene un monómero de haluro de acilo polifuncional, en el que están presentes iones de aluminio en una o ambas disoluciones, durante la reacción de polimerización.

55 Puede producirse una membrana para RO altamente permeable de baja incrustación mediante un procedimiento de polimerización interfacial poniendo en contacto sobre una membrana de soporte porosa, una primera disolución que contiene un monómero de poliamina, y una segunda disolución que contiene un monómero de haluro de acilo polifuncional, en el que están presentes iones de aluminio en una o ambas disoluciones durante la reacción de polimerización.

60 Otro procedimiento para preparar una membrana para RO altamente permeable puede incluir poner en contacto sobre una membrana de soporte porosa, una disolución acuosa que contiene metafenilendiamina (MPD), y una disolución orgánica que contiene cloruro de trimesoilo (TMC) y una especie de TMC hidrolizada.

65

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Se dan a conocer membranas TFC mejoradas para un rendimiento potenciado de membrana.

5 Las membranas TFC híbridas pueden incluir además los siguientes aditivos usados en diversas combinaciones: nanopartículas, nanotubos, complejos de metal alcalinotérreo, TMC mono y/o dihidrolizado y/u otros aditivos moleculares tales como elementos seleccionados de los grupos 3, 15 de la tabla periódica (IUPAC), particularmente de las filas 3, 6 de esos grupos. En algunas realizaciones, pueden fabricarse membranas TFC sin aditivos nanoestructurados.

10 Se proporcionan tablas de ejemplos que ilustran estas concentraciones de TMC y razones MPD/TMC así como los efectos del uso de diversos aditivos en diversas combinaciones, en diversas ubicaciones incluyendo en las fases acuosa y/u orgánica puestas en contacto para provocar la polimerización interfacial de la capa de discriminación o membrana en las membranas TFC fabricadas según estos ejemplos. Las tablas también ilustran el porcentaje de mejora de flujo de muchas de estas membranas TFC en comparación con membranas TFC similares usadas como controles que se fabricaron del mismo modo, pero sin tales aditivos. Finalmente, estas tablas ilustran la permeabilidad o el flujo, y las tasas de rechazo de soluto, de las membranas a modo de ejemplo. Las técnicas usadas en la fabricación y prueba de estas membranas también se presentan junto con un resumen de algunas de las ventajas de los aditivos y las combinaciones de aditivos usados en los ejemplos.

20 Sección A: membranas de material compuesto de película delgada (TFC) para ósmosis inversa (RO) [

25 Haciendo ahora referencia en general a las figuras 1-9, que no están trazadas a escala para mayor claridad de la descripción, las figuras 1-4 ilustran una primera fase 14 o fase acuosa y una segunda fase 18 o fase orgánica en una vista en despiece ordenado para su contacto sobre la membrana 12 de soporte durante la fabricación para polimerización interfacial para formar la membrana 24 de discriminación durante la fabricación de la membrana 10 TFC de referencia. Uno o más aditivo(s) 16, tales como materiales nanoestructurados, pueden introducirse en la polimerización interfacial entre la fase 14 acuosa y la fase 18 orgánica antes de o al comienzo de la reacción de polimerización interfacial para mejorar características de membrana.

30 La figura 1 indica que se han añadido aditivos 16 a la fase 14 acuosa. La figura 2 indica que se han añadido aditivos 16 a la fase 18 orgánica. La figura 3 indica que se han añadido aditivos 16 tanto a la fase 14 acuosa como a la fase 18 orgánica. Pueden usarse los mismos o diferentes aditivos 16 en diferentes ubicaciones. La figura 4 indica que se han añadido aditivos 16 tanto a la fase 18 orgánica así como a la disolución 11 acuosa sobre la superficie del soporte 12 antes de aplicarse la fase 14 acuosa al soporte 12 seguida por la fase 18 orgánica. La fase 18 orgánica puede aplicarse al soporte 12 antes de aplicarse la fase 14 acuosa a la fase 18 orgánica.

35 Las figuras 5-7 ilustran membranas 10 TFC de referencia después de la fabricación, por ejemplo, mediante los procedimientos ilustrados en las figuras 1-4. Tal como se muestra en la figura 5, después de la fabricación, la membrana 10 de referencia incluye la capa 24 de discriminación formada mediante la polimerización interfacial de las fases 14 y 18 acuosa y orgánica en presencia de uno o más aditivo(s) 16. Después de la fabricación, la membrana 10 TFC de referencia puede usarse convenientemente para filtración selectiva, por ejemplo, como membrana 10 TFC para RO, para purificar agua 26 salada, aplicada a presión a la capa 24 de discriminación, de modo que el agua 28 purificada atraviesa la capa 24 de discriminación, la membrana 12 de soporte porosa y la capa 20 de material textil, si está presente.

40 Haciendo referencia ahora en particular a la figura 6, puede aplicarse la capa 30 hidrófila, tal como una capa de poli(alcohol vinílico) o PVA a la capa 24 de discriminación en la superficie de la membrana 10 de referencia en contacto con el material que va a filtrarse, por ejemplo, agua 26 de mar, para hacer más hidrófila esa superficie y, por tanto, la membrana 10, es decir, para reducir la tensión interfacial de la superficie de la membrana 10. Puede observarse una hidrofiliidad aumentada según haya un menor ángulo de contacto entre el agua 26 de mar y la membrana 10. Se cree que la mejora de la hidrofiliidad de la superficie superior o de contacto de la membrana 10 reduce la incrustación y puede mejorar el flujo. Puede aplicarse el agua 26 de mar a presión a la membrana 10 TFC para producir agua 28 purificada.

45 En general, la membrana 10 TFC de referencia puede sintetizarse usando un procedimiento de polimerización interfacial sobre un soporte poroso, tal como la membrana 12 de soporte. De manera convencional, se usan dos disolventes inmiscibles, uno en la fase 14 acuosa y otro en la fase 18 orgánica, de modo que un monómero en un disolvente reacciona con un monómero en el otro disolvente. La reacción de polimerización interfacial se produce en la interfase entre las dos disoluciones cuando la fase 14 acuosa y la fase 18 orgánica se ponen en contacto entre sí, para formar una capa de matriz polimérica densa, la capa 24 de discriminación, sobre la superficie de la membrana 12 de soporte.

50 Las reacciones de polimerización son muy rápidas y se obtienen pesos moleculares relativamente altos para la matriz polimérica resultante. Una vez formada, la matriz polimérica densa, que se convierte en la capa 24 de discriminación, puede actuar ventajosamente como barrera para inhibir el contacto en curso entre los reactantes en

5 las fases 14 y 18 acuosa y orgánica para ralentizar la reacción de polimerización en curso. Como resultado, la capa 24 de discriminación se forma como una capa densa selectiva que es normalmente muy delgada y permeable al agua, pero relativamente impermeable a sólidos disueltos, dispersos o en suspensión, tales como sales que van a retirarse de agua de mar o salobre para producir agua purificada. La membrana 10 de referencia resultante se describe de manera convencional como una membrana de material compuesto de película delgada (TFC).

10 El primer monómero puede ser un monómero dinucleófilo o uno polinucleófilo y el segundo monómero puede ser un monómero dielectrófilo o uno polielectrófilo tal como se define en las reivindicaciones. Es decir, cada monómero puede tener dos o más grupos reactivos (por ejemplo, nucleófilos o electrófilos). Se conocen bien en la técnica tanto los nucleófilos como los electrófilos, y un experto habitual en la técnica puede seleccionar monómeros adecuados para este uso. Los monómeros primero y segundo se seleccionan de manera convencional para reaccionar, cuando se ponen en contacto las fases 14 y 18 acuosa y orgánica, mediante polimerización interfacial en curso para formar una red polimérica tridimensional, denominada a menudo matriz polimérica.

15 Los monómeros primero y segundo se eligen para poder experimentar una reacción de polimerización cuando se ponen en contacto las fases 14 y 18 acuosa y orgánica para formar un producto polimérico que puede someterse a reticulación posterior mediante exposición, por ejemplo, a calor, luz, radiación o un agente de reticulación química.

20 Con respecto a la fase 14 acuosa, el primer monómero tal como se define en las reivindicaciones puede seleccionarse para que sea soluble en un líquido polar, preferiblemente agua, para formar una mezcla polar, denominada en el presente documento la fase 14 acuosa. Generalmente, el monómero nucleófilo difuncional o polifuncional puede tener grupos amino primarios o secundarios y puede ser aromático (por ejemplo, un diaminobenceno, un triaminobenceno, m-fenilendiamina, p-fenilendiamina, 1,3,5-triaminobenceno, 1,3,4-triaminobenceno, ácido 3,5-diaminobenzoico, 2,4-diaminotolueno, 2,4-diaminoanisol y xililendiamina) o alifático (por ejemplo, etilendiamina, propilendiamina, piperazina y tris(2-diaminoetil)amina).

30 Los ejemplos de especies de amina adecuadas incluyen aminas aromáticas primarias que tienen dos o tres grupos amino, por ejemplo, m-fenilendiamina, y aminas alifáticas secundarias que tienen dos grupos amino, por ejemplo, piperazina. La amina puede aplicarse normalmente al soporte 12 microporoso como una disolución en un líquido polar, por ejemplo, agua. La mezcla polar resultante incluye normalmente en el intervalo de desde aproximadamente el 1 hasta aproximadamente el 6% en peso de amina, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 4,0% en peso, de amina y lo más preferiblemente de aproximadamente el 3,0% en peso de amina. No es necesario que la mezcla polar sea acuosa, pero el líquido polar debe ser inmiscible con el líquido apolar. Aunque el agua es un disolvente preferido, pueden utilizarse disolventes polares no acuosos, tales como acetronitrilo y dimetilformamida (DMF) para la fase 14 acuosa.

40 La fase 14 puede denominarse fase polar o fase acuosa porque tales mezclas usan normalmente agua como disolvente polar. Se cree que la mayor parte de profesionales en esta técnica se refieren a la fase 14 como la fase acuosa. Para evitar cualquier confusión, se seguirá esa convención en el presente documento de modo que el término "fase acuosa" 14 pretende referirse a todos los líquidos de fase polar, por ejemplo, ya sea o no agua el líquido polar.

45 Durante la polimerización interfacial, la fase 14 acuosa puede incluir uno de los reactantes, aditivo(s) tales como materiales nanoestructurados, por ejemplo, aditivos 16 de nanopartículas, así como adyuvantes de procesamiento tales como tensioactivos, agentes de secado, catalizadores, correactantes, codisolventes, etc. La mezcla polar, la fase 14 acuosa, se aplica normalmente a la membrana 12 de soporte microporosa mediante baño, inmersión, recubrimiento por troquel de ranura, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por grabado u otras técnicas bien conocidas. Una vez recubierta sobre una membrana 12 de soporte porosa, puede retirarse opcionalmente la mezcla polar en exceso mediante evaporación, drenaje, cuchilla de aire, escobilla de limpiaparabrisas de caucho, rodillo de presión, esponja, u otros dispositivos o procedimientos.

50 Para monómeros que tienen suficiente presión de vapor, el monómero puede suministrarse opcionalmente mediante deposición de vapor a partir de una fase de vapor, o mediante calor, a la membrana 12 de soporte.

55 Con respecto a la fase 18 orgánica, el segundo monómero puede seleccionarse para que sea miscible con un líquido apolar (orgánico), cuya mezcla se muestra en las figuras como la fase 18 orgánica. Usando la misma convención comentada anteriormente con respecto a la fase 14 acuosa, el término usado normalmente "fase orgánica" pretende referirse a cualquier mezcla apolar apropiada, por ejemplo, la fase 18 orgánica.

60 El monómero electrófilo es de naturaleza aromática y puede contener dos o más grupos electrófilos por molécula tal como se define en las reivindicaciones. Por ejemplo, el segundo monómero puede ser un haluro de trimesoilo. Para el caso de monómeros electrófilos de haluro de acilo, los cloruros de acilo son generalmente más adecuados que los bromuros o yoduros correspondientes debido al coste relativamente menor y la mayor disponibilidad.

65 Los acil-halógenos polifuncionales adecuados incluyen cloruro de trimesoilo (TMC), cloruro de ácido trimelítico, cloruro de isoftaloilo, cloruro de tereftaloilo y compuestos similares o combinaciones de haluros de acilo adecuados.

Como ejemplo adicional, el segundo monómero puede ser un haluro de ftaloílo.

El haluro de acilo polifuncional, por ejemplo TMC, puede disolverse en el líquido apolar orgánico, por ejemplo, la fase 18 orgánica, en un intervalo de, por ejemplo, desde aproximadamente el 0,09 hasta aproximadamente el 1,0% en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 0,17 hasta aproximadamente el 0,3% en peso y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente el 0,3% en peso de TMC. Los líquidos apolares adecuados tienen la capacidad para disolver los monómeros electrófilos (por ejemplo, haluros de acilo polifuncionales) y que son inmiscibles con un líquido polar (por ejemplo, agua) en la fase 14 acuosa. En particular, los líquidos apolares adecuados incluyen preferiblemente aquellos que no representan una amenaza para la capa de ozono y aún son lo suficientemente seguros en cuanto a sus puntos de ignición y su inflamabilidad para experimentar un procesamiento de rutina sin tener que tomar precauciones extremas.

Estos incluyen hidrocarburos C5, C7 e hidrocarburos de mayor punto de ebullición, es decir, aquellos con puntos de ebullición mayores de aproximadamente 90°C, tales como hidrocarburos C8, C24 y mezclas de los mismos, que tienen puntos de ignición más adecuados que sus homólogos C5, C7, pero son menos volátiles. La mezcla apolar, la fase 18 orgánica, puede aplicarse normalmente para poner en contacto la fase 14 acuosa sobre la membrana 12 de soporte microporosa mediante baño, inmersión, recubrimiento por troquel de ranura, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por grabado u otras técnicas bien conocidas. Puede retirarse cualquier cantidad de líquido apolar en exceso mediante evaporación o retirada mecánica. A menudo resulta conveniente retirar el líquido apolar mediante evaporación a temperaturas elevadas, por ejemplo, en un horno de secado. Los hornos preferidos incluyen hornos de flotación, secadores de IR y hornos de gravedad o convección de laboratorio. Puede usarse el control tanto de la temperatura de banda como de la tasa de evaporación para alterar la estructura y el rendimiento.

La fase 18 orgánica también puede incluir uno de los reactantes, uno o más aditivo(s) 16, y adyuvantes de procesamiento tales como catalizadores, correactantes, codisolventes, etc. En algunas circunstancias, la fase 18 orgánica puede aplicarse a la membrana 12 de soporte en primer lugar y luego puede aplicarse la fase 14 acuosa para ponerla en contacto con la fase 18 orgánica sobre la membrana 12 de soporte.

La membrana 12 de soporte es normalmente una membrana de soporte microporosa polimérica, que a menudo está soportada a su vez por materiales textiles no tejidos o tejidos, tales como el material 20 textil, para la resistencia mecánica. El material 20 textil es preferiblemente un material textil de poliéster que tiene un peso base de 60-120 gramos por metro o g/m², y un grosor de 50-200 micrómetros. La membrana 12 de soporte puede estar compuesta de manera convencional por polisulfona u otras membranas porosas de manera adecuada, tales como poliétersulfona, poli(éter sulfona cetona), poli(éter etil cetona), poli(ftalazinona éter sulfona cetona), poliacrilonitrilo, polipropileno, acetato de celulosa, diacetato de celulosa o triacetato de celulosa. Las membranas 12 de soporte microporosas pueden tener 25-100 nm de grosor, preferiblemente de aproximadamente 35 nm a aproximadamente 75 nm y lo más preferiblemente de aproximadamente 50 nm de grosor y pueden tener los poros más pequeños ubicados muy cerca de la superficie superior. La porosidad en la superficie puede ser baja, por ejemplo, desde el 5-15% del área superficial total.

Haciendo referencia ahora a las figuras 7-9 que muestran membranas de referencia, la figura 7 indica que también se añadieron aditivos 16 al soporte 12 y/o al material 20 textil así como a la polimerización interfacial de la membrana 10 de discriminación. La figura 8 es una vista en despiece ordenado de la membrana 10 e indica que al menos algunas de las partículas en el aditivo 16, tales como materiales nanoestructurados, pueden perforar las superficies superior y/o inferior de la membrana 10 de referencia. La figura 9 es una vista en despiece ordenado de la membrana 10 e indica que al menos algunas porciones del aditivo 16, pueden estar en intersección de la membrana 24 de discriminación y el soporte 12 de la membrana 10.

Haciendo referencia ahora a la figura 10, la preparación de la membrana 12 de soporte puede comenzar, por ejemplo, en una práctica de laboratorio, con la adición de disolvente de dimetilformamida (DMF) (disponible de Acros Organics, EE.UU.) a un polímero de polisulfona (tal como de Mn 26.000 disponible de Aldrich, EE.UU.) en forma de perla transparente en frascos de vidrio herméticos. Alternativamente, puede usarse N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente. Puede(n) dispersarse aditivo(s) 16 en DMF antes de añadirse la DMF al polímero de polisulfona tal como se comenta a continuación con mayor detalle. Entonces puede agitarse la disolución durante varias horas hasta que se logra su disolución completa, formándose la disolución polimérica o la disolución 13 de colada.

La disolución 13 de colada puede colarse entonces o extenderse sobre el material 20 textil no tejido unido a la placa 15 de vidrio mediante una cuchilla separadora. La placa 15 de vidrio puede sumergirse inmediatamente en agua desmineralizada, que se había mantenido preferiblemente a la temperatura deseada. Inmediatamente, comienza la inversión de fases y después de varios minutos, el soporte el material 20 textil no tejido que soporta la membrana 12 de polisulfona puede separarse de la placa 15 de vidrio. Entonces se lava la membrana 12 meticulosamente con agua desionizada y se almacena en condiciones frías hasta que se usa. En un procedimiento de recubrimiento continuo, no se requerirá la placa 15 de vidrio.

La presencia de uno o más aditivo(s) 16, tales como aditivos de nanopartículas, durante la polimerización interfacial de la membrana 24 de discriminación puede mejorar sustancialmente el rendimiento, por ejemplo, aumentando el

flujo y/o la resistencia a la incrustación al tiempo que se mantiene un nivel de rechazo adecuado, de la membrana 10 TFC para una tarea particular tal como purificar agua de mar mediante ósmosis inversa para producir agua potable.

5 Pueden introducirse aditivo(s) 16 en la reacción de polimerización interfacial añadiéndolos a la fase 14 acuosa, la fase 18 orgánica, la disolución 11 acuosa, la membrana 12 de soporte y/u otro mediante cualquier otro mecanismo conveniente. Por ejemplo, pueden añadirse aditivos 16 a la fase 14 acuosa, la fase 18 orgánica o a ambas antes de estas fases se pongan en contacto entre sí para comenzar la polimerización interfacial.

10 Por ejemplo, en la membrana 10 TFC, puede combinarse ventajosamente un aditivo relativamente insoluble tal como el aditivo 16 de nanopartículas de LTA con uno o más de otros aditivos 16, tales como metales alcalinotérreos, mhTMC, especies de metal solubles y/u otros aditivos 16, por ejemplo, de los grupos 3-15 de la tabla periódica, que en presencia de la polimerización interfacial proporcionan características de membrana sustancialmente mejoradas tales como flujo aumentado a alto rechazo tal como se muestra y se comenta a continuación, por ejemplo, en las tablas de ejemplos.

15 Sección B: aditivo(s) 16 específicos y combinaciones de los mismos.

20 Generalmente, la introducción de uno o más de los aditivos 16 de nanopartículas en la polimerización interfacial entre las fases 14 y 18 acuosa y orgánica puede proporcionar membranas 10 TFC sustancialmente superiores para muchos usos de filtración selectiva tales como ósmosis directa (FO) y ósmosis inversa (RO) para su uso, por ejemplo, en la purificación de agua salobre y agua de mar. Tales membranas 10 TFC de referencia pueden tener rendimiento de flujo y/o resistencia a la incrustación mejorados y conservar características de alto rechazo de manera adecuada para diversas tareas.

25 Además, se ha descubierto que los aditivos 16 nanoestructurados, concretamente nanopartículas, cuando se combinan con aditivos adicionales tal como se comenta a continuación, incluso pueden mejorar adicionalmente el flujo y/o la resistencia a la incrustación de la membrana. También se ha descubierto que combinaciones de nanopartículas con más de uno de otros aditivos todavía puede potenciar más características de membrana.

30 Las nanopartículas en combinación con metales alcalinotérreos, mhTMC y otros elementos seleccionados a menudo en un complejo con otros materiales se han sometido a prueba tal como se muestra en las tablas de ejemplos a continuación. Además de metales alcalinotérreos, pueden usarse algunas otras especies metálicas tales como oro, plata, cobre, zinc, titanio, hierro, aluminio, zirconio, indio, estaño, o una aleación de los mismos o un óxido de los mismos o una mezcla de los mismos o un complejo que los contiene, como aditivos además de los aditivos 16 de nanopartículas. También puede ser útil una especie no metálica tal como Si₃N₄, SiC, BN, B₄C, o una aleación de los mismos o una mezcla de los mismos así como una especie basada en carbono tal como TiC, grafito, vidrio de carbono, una agrupación de carbono de al menos C₂, buckminsterfullereno, un fullereno superior, un nanotubo de carbono, una nanopartícula de carbono, o una mezcla de los mismos.

40 B.1. Aditivos 16 nanoestructurados

A. Nanopartículas

45 Tal como se muestra en las figuras y tablas a continuación, las nanopartículas según la presente invención, u otros materiales nanoestructurados tales como nanotubos y estructuras metalorgánicas (MOF), útiles como aditivos 16 pueden incluir, pero no se limitan a:

50 - Zeolitas Linde tipo A (LTA) disponibles liofilizadas, de 100 nm de diámetro de Nanoscape AG, Am Klopferspitz 19, D-82152 Planegg, Alemania,

- Zeolitas Linde tipo Y (FAU) según se describe en MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, volumen: 59, número: 1, páginas: 13-28, publicado: 18 de abril de 2003 por Holmberg BA, Wang HT, Norbeck JM, Yan YS,

55 - Zeolita beta según se describe en MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, volumen: 25, número: 1-3, páginas: 59-74, publicado: 9 de diciembre de 1998 por Cambor MA, Corma A, Valencia S), y

60 - Cu-MOF: un complejo de estructura metalorgánica preparado a partir de Cu y ácido trimésico según se describe en Science 283, 1148 (1999); Stephen S.-Y. Chui, *et al.* "[Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n A Chemically Functionalizable Nanoporous Material".

65 Los aditivos 16 nanoestructurados pueden ser especialmente beneficiosos cuando se usan en combinación. Pueden usarse aditivos 16 nanoestructurados relativamente insolubles en combinación con uno o más aditivos 16 adicionales para formar lo que puede denominarse una membrana 10 TFC "híbrida". Puede considerarse que los aditivos 16 nanoestructurados son relativamente insolubles porque, aunque son principalmente insolubles, se ha descubierto que algunos aditivos nanoestructurados pueden liberar una pequeña cantidad de iones de metal solubles en disolución.

Los aditivos de nanopartículas convencionales solamente liberan del orden de unas cuantas partes por millón del metal soluble u otras especies en disolución tal como se muestra en las tablas de ejemplos a continuación. Estas pequeñas cantidades de especies solubles normalmente no son suficientes, por sí mismas, para proporcionar los beneficios de las características operativas de membrana mejoradas sustancialmente deseadas. Sin embargo, se ha descubierto que cuando otros determinados aditivos también están presentes además de los aditivos de nanopartículas, tales como las mismas o determinadas especies solubles diferentes, pueden lograrse las características de membrana deseadas.

Uno de los otros aditivos que, cuando se combinan en cantidades apropiadas con un aditivo nanoestructurado, produce las características deseadas es mhTMC, una de las formas de TMC hidrolizado que está presente a veces en TMC comercial. De manera convencional, se ha evitado intencionadamente el TMC impuro en la fabricación de membranas TFC, es decir, se cree de manera convencional que la pureza del TMC es de gran importancia. Sin embargo, se espera que el TVIC comercial no sea siempre tan puro como prometen los proveedores. Se ha descubierto que membranas TFC producidas con tal cantidad controlada de algunas de estas impurezas pueden producir características de flujo sustancialmente mejores. En particular, se ha usado satisfactoriamente mhTMC como aditivo en combinación con nanopartículas para lograr un rendimiento de membrana que no han podido proporcionar las técnicas convencionales.

Según se describe a continuación, especialmente con respecto a las tablas de ejemplos, tales otros aditivos además de mhTMC, útiles con aditivos nanoestructurados para producir una membrana TFC híbrida con características operativas mejoradas, incluyen complejos de metal alcalinotérreo y otros complejos elementales seleccionados.

Las zeolitas de aluminosilicato con una razón Si:Al menor de 1,5:1 también pueden ser útiles como aditivos 16 de nanopartículas nanoestructurados, especialmente si se desean por su liberación de especies de Al en disolución como parte del aditivo 16. La mordenita y la ferrierita son ejemplos de zeolitas con contraiones intercambiables con calcio o magnesio que pueden ser útiles como aditivos 16 de nanopartículas, especialmente si se desean por su liberación de especies de metal alcalinotérreo en disolución.

B. Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de los aditivos 16 para aditivos relativamente insolubles, los aditivos 16 de nanopartículas, puede describirse convenientemente en cuanto al diámetro hidrodinámico promedio, suponiendo una forma esférica de las partículas. Los aditivos 16 de nanopartículas u otros seleccionados pueden tener un diámetro hidrodinámico promedio de desde aproximadamente 10 nm hasta aproximadamente 1000 nm, desde aproximadamente 12 nm hasta aproximadamente 500 nm, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 50 nm hasta aproximadamente 300 nm.

La inclusión de aditivos 16 relativamente insolubles adecuados (por ejemplo aditivos que tienen un tamaño, una forma, porosidad y/o química de superficie optimizados) técnicas de preparación y procedimientos apropiados, puede conducir a disoluciones de aditivo bien disperso que pueden dar como resultado la inclusión de un mayor número de aditivos 16 en la membrana sometida a polimerización interfacial final que está preparándose.

C. Dispersión

Pueden existir aditivos relativamente insolubles, los aditivos 16 de nanopartículas, o bien como especies aisladas e individuales o bien como elementos estructurales incorporados en estructuras de agregados más grandes cuando están en disolución. Estas estructuras de agregados pueden ser bastante estables e inalterables tales como las formadas durante la síntesis (por ejemplo, durante la calcinación de zeolitas) o pueden ser estructuras transitorias que surgen de la termodinámica de los aditivos y la disolución. Las disoluciones bien dispersas, es decir disoluciones en las que los aditivos 16 están bien dispersos, contienen principalmente partículas aisladas e individuales más que estructuras de agregados de tales partículas. En particular, puede preferirse usar una disolución que contiene principalmente partículas aisladas e individuales y muy pocas estructuras más grandes tales como agregados. De esta manera, puede incorporarse el mayor número de partículas aisladas dentro de la membrana final y/o servir para optimizar la estructura de la membrana.

Por tanto, puede resultar útil ayudar a la dispersión de los aditivos 16 nanoestructurados, usar partículas de una distribución de tamaño más estrecha controlando lo que puede denominarse polidispersidad. Puede calcularse la polidispersidad dividiendo el diámetro de partícula promedio volumétrico entre el diámetro de partícula promedio en número. Una polidispersidad que se aproxima a 1 indica un intervalo estrecho de tamaños, mientras que una cifra más grande indica un intervalo mayor de tamaños. Las polidispersidades preferidas están preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a 20, y lo más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 1 a 3.

Un medio de hacer esto es a través del uso de una centrífuga. En una centrífuga, las partículas de mayor masa tienen una velocidad de asentamiento más rápida y forman un sedimento en el fondo de un recipiente mientras las partículas restantes permanecen en disolución. Al retirar el líquido restante o el sedimento, pueden obtenerse ambos

de un tamaño y una polidispersidad diferentes, por ejemplo, partículas que tienen un tamaño promedio más pequeño así como un intervalo más pequeño de tamaños.

Otro método de mejora de la polidispersidad es a través del uso de microfluidización. Por ejemplo, usar sonicación sola con la muestra de LTA de 100 nm, puede conducir a una dispersión con una polidispersidad de 62,4, mientras que el uso de sonicación seguida por microfluidización usando un procedimiento Microfluidizer® y centrifugación puede conducir a una polidispersidad de 1,7. Una muestra independiente de LTA de 400 nm después de sonicación y microfluidización tenía una polidispersidad de 1,53. Microfluidizer® es una marca registrada de Microfluidics Corp. de Newton, MA.

D. Nanotubos

Cuando se proporcionan aditivos 16 de nanotubos en presencia de la reacción de polimerización interfacial, puede preferirse incluir tensioactivos tales como: alquil-poli(óxido de etileno), copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) (denominados comercialmente poloxámeros o poloxaminas), alquil-poliglucósidos incluyendo octil-glucósido o decil-maltósido, alcoholes grasos incluyendo alcohol cetílico o alcohol oleílico, cocamida-MEA o cocamida-DEA, para ayudar a dispersar los nanotubos. Estos también pueden elegirse para ayudar a alinear los aditivos 16 de nanotubos en una disposición específica. Resultará obvio para un experto en la técnica usar otros tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos para ayudar a dispersar o alinear los nanotubos, u otros aditivos 16 relativamente insolubles.

Los aditivos 16 de nanotubos pueden ser nanotubos de carbono y/o pueden estar compuestos por FeC, titania, WS₂, MoS₂, nitruro de boro, silicio, Cu, Bi, ZnO, GaN, In₂O₃, óxido de vanadio u óxido de manganeso. Cuando se usan los aditivos 16 de nanotubos de carbono, pueden ser de pared única o múltiple, y pueden tener una superficie funcionalizada que incluye derivatización con grupos alcohol o ácido carboxílico. La longitud del nanotubo puede ser de desde 100 nm hasta 50 micrómetros, más preferiblemente de 100 nm a 2 micrómetros, y más preferiblemente de 0,5 micrómetros a 2 micrómetros. El diámetro del nanotubo puede ser menor de 50 nm, preferiblemente menor de 25 nm y más preferiblemente de desde 1-2 nm. Los aditivos 16 de nanotubos pueden enjuagarse meticulosamente o usarse tal cual. Cuando se usan tal cual, puede estar presentes impurezas traza incluyendo precursores de carbono sin reaccionar y/o carbono en otras fases, materiales oxidados, materiales de síntesis de nanotubos tales como compuestos que contienen cobalto y/u otras impurezas. Los aditivos 16 de nanotubos también pueden procesarse antes de su uso para hacer que sean más beneficiosos para su uso en la membrana 10 TFC. Por ejemplo, puede usarse ablación con láser o tratamiento con un ácido fuerte para acortar la longitud promedio de los nanotubos. Puede usarse homogeneización a presión ultra-alta, por ejemplo, mediante un procedimiento Microfluidizer®, para descomponer haces de nanotubos y acortar la longitud promedio del nanotubo.

En algunos casos puede preferirse alinear los aditivos 16 de nanotubos dentro de la membrana 24 de discriminación. Por ejemplo en algunos casos, puede preferirse alinear los aditivos 16 de nanotubos de manera normal a la superficie de la membrana superficial. Esto puede usarse, por ejemplo, en situaciones en las que se produce transporte a través del interior del nanotubo y se desea la menor longitud de nanotubo para minimizar la resistencia al transporte. Esto puede lograrse utilizando un catalizador magnético que en el que se incorporan al menos algunos, y preferiblemente una pluralidad, de cada uno de los nanotubos de los aditivos 16 de nanotubos. En este caso, puede usarse un campo magnético durante la polimerización interfacial para atrapar entonces los aditivos 16 de nanotubos en esta configuración. De manera similar, pueden usarse tensioactivos para alinear los aditivos 16 de nanotubos, particularmente cuando se usan en la fase 14 acuosa. Los tensioactivos adecuados incluyen: alquil-poli(óxido de etileno), copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) (denominados comercialmente poloxámeros o poloxaminas), alquil-poliglucósidos incluyendo octil-glucósido o decil-maltósido, alcoholes grasos incluyendo alcohol cetílico o alcohol oleílico, cocamida-MEA o cocamida-DEA. También puede ser posible usar otros tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos o zwitteriónicos para ayudar a alinear las nanopartículas.

En otros casos, la alineación preferida puede ser en el plano de la membrana 10. Esto permite aditivos 16 de nanotubos mucho más largos que van a usarse que pueden conferir propiedades mecánicas mejoradas a la membrana 10 TFC. Para lograr esto, puede aplicarse cizalladura a la disolución de recubrimiento, por ejemplo, mediante la aplicación de las fases 18 y 14 acuosa u orgánica mediante un método de recubrimiento por troquel de ranura o un procedimiento de recubrimiento en baño. Los aditivos 16 de nanotubos pueden alinearse mediante este método o bien en la disolución acuosa o bien en una disolución orgánica.

Las membranas 10 TFC que contienen los aditivos 16 de nanotubos también pueden tener una actividad biocida sorprendente. Parece que, en algunos casos, los aditivos 16 de nanotubos parcialmente expuestos pueden tener la capacidad para perforar, cortar o interferir de otro modo en las paredes celulares de microorganismos conduciendo a muerte celular. De este modo, la superficie de la membrana 10 TFC puede presentar actividad antimicrobiana.

B.2 Aditivos 16 de metal alcalinotérreo

Tal como se muestra en las tablas a continuación, aunque a nuestro leal saber y entender, no se han usado metales alcalinotérreos como aditivos en membranas TFC y no se esperaba que funcionasen, se halló sorprendentemente

que los aditivos de metal alcalinotérreo funcionarán de hecho extremadamente bien con características operativas de membrana crecientes, por ejemplo, permeabilidad. En particular, los aditivos 16 de metal alcalinotérreo, preferiblemente magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr) y/o berilio (Be) normalmente en relación con un complejo, por ejemplo, complejos de β -dicetonato tales como acetilacetato (acac), han demostrado ser sorprendentemente muy útiles como aditivos 16 para aumentar el flujo de la membrana 10 TFC resultante. Los metales alcalinotérreos como grupo proporcionan otras ventajas porque pueden ser seguros, abundantes, de bajo coste y fáciles de usar en el procesamiento. Los miembros de este grupo, incluyendo magnesio, calcio y estroncio, también son respetuosos con el medio ambiente y pueden estar disponibles como contraiones de nanopartículas de zeolita.

10 B.3 Aditivo 16 de mhTMC

Se ha descubierto que la presencia de mhTMC durante la polimerización interfacial tiene un efecto o rendimiento de membrana enormemente beneficioso, especialmente al aumentar el flujo, y que la presencia de TMC dihidrolizado también puede proporcionar algunos beneficios, especialmente en concentración reducida. También puede estar presente TMC trihidrolizado, ácido trimésico, en lotes comerciales de TMC, pero se cree que no es soluble en al menos la mayor parte de las formulaciones usadas en la fabricación de membranas TMC y, por tanto, no participa normalmente en el procedimiento de polimerización interfacial. El efecto de TMC trihidrolizado sobre la polimerización interfacial de membranas TFC, si hay alguno, no se conoce actualmente.

Haciendo referencia ahora a la figura 11, se ilustra cloruro de trimesoilo monohidrolizado, es decir, mhTMC, de manera convencional. Esta forma de TMC hidrolizado puede usarse directamente como aditivo 16 y/o mediante la inclusión de TMC parcialmente hidrolizado en la fase 18 orgánica, o ambos, especialmente si se tiene cuidado de retirar o limitar de otro modo la participación de especies de TMC di y/o trihidrolizado mediante, por ejemplo, la filtración de la fase 18 orgánica para retirar selectivamente al menos algunas de las estructuras de agregado formadas de ese modo. En la figura, se ilustra mhTMC como una molécula de TMC en la que uno de los grupos -Cl unidos se ha reemplazado por un grupo OH unido.

Aunque de manera convencional se creía que era importante usar TMC relativamente puro en la fabricación de membranas TFC, se ha descubierto que puede ser beneficioso tener una pequeña cantidad de TMC monohidrolizado (1-carboxi-3,5-dicloroformilbenceno o mhTMC) o TMC dihidrolizado (1,3-dicarboxi-5-cloroformilbenceno) presente, por ejemplo, en la capa 18 de fase orgánica, durante la reacción de polimerización interfacial. La razón de TMC mono y/o dihidrolizado con respecto a TMC, por ejemplo, en la capa 18 de fase orgánica, puede estar preferiblemente en el intervalo del orden de aproximadamente 1,0/100 a 100/100, más preferiblemente desde 1,667/100 hasta 33/100, y lo más preferiblemente de aproximadamente 1,5/100 a 5/100. Además, la concentración de mhTMC en una mezcla de TMC mono y dihidrolizado usada como aditivo 16 es preferiblemente mayor del 25%, más preferiblemente de al menos el 75% y lo más preferiblemente de casi el 100%.

Para alterar el rendimiento o la solubilidad, puede usarse una sal del aditivo 16 de mhTMC en lugar de la forma de ácido. Sales preferidas pueden ser las formadas a partir de aminas sustituidas tales como derivados de di, tri o tetrametilo, etilo, propilo o butilo.

Además de aditivos de mhTMC, otros reactantes parcialmente hidrolizados y/o aditivos 16 basados en los mismos también pueden ser eficaces en la mejora del flujo. Por ejemplo, pueden usarse versiones monohidrolizadas de tricloruro de 1,2,4-bencenotricarbonilo; tricloruro de 1,2,3-bencenotricarbonilo; y naftaleno, antraceno, fenantreno, bifenilo, u otros anillos aromáticos sustituidos con cloruro de tricarbonilo. También están incluidos compuestos bicicloalifáticos o anillos cicloalifáticos sustituidos con cloruro de tricarbonilo. Los cloruros de carbonilo de sustitución mayor de tres también pueden ser dihidrolizados o de hidrolización superior, siempre que queden al menos 2 grupos cloruro de carbonilo que permitan que se produzca la polimerización. También pueden usarse variantes no hidrolizadas de estos aditivos como reactante en la fase 18 orgánica.

Concentraciones preferidas del aditivo 16 de mhTMC están en los intervalos de desde aproximadamente el 0,0025% hasta el 0,1% en peso y más preferido desde el 0,005% hasta el 0,1% en peso, en la capa 18 orgánica. Razones TMC/mhTMC preferidas en la fase 18 orgánica están preferiblemente en el intervalo de menos de aproximadamente 50:1, más preferiblemente menos de aproximadamente 25:1, más preferiblemente menos de aproximadamente 15:1 y lo más preferiblemente menos de aproximadamente 1:1.

También puede ser beneficioso sonicar la disolución. La sonicación puede servir para dispersar mejor el aditivo 16 de mhTMC en una disolución 18 orgánica. La sonicación también puede servir para impulsar reacciones que requerirían si no mayores temperaturas, catalizadores o iniciadores para tener lugar. También puede ser útil usar codisolventes para solvatar mejor el aditivo de mhTMC. Codisolventes preferidos son aquellos que tienen la capacidad de formar disoluciones transparentes de mhTMC antes de la dilución. Se prefieren particularmente disolventes aromáticos incluyendo benceno, tolueno, xileno, mesitileno o etilbenceno. Estos codisolventes se usan preferiblemente a una concentración suficientemente baja como para no afectar negativamente a la formación o el rendimiento de membrana.

65 B.4 Otros aditivos 16 seleccionados

Otros aditivos 16 adecuados pueden incluir uno o más de los metales de transición u otros aditivos inorgánicos, solos o en combinación con materiales nanoestructurados, metales alcalinotérreos o aditivos inorgánicos incluyendo aditivos hidrolizados tales como mhTMC, que están presentes como un compuesto al menos parcialmente soluble que contiene un átomo central que tiene una electronegatividad de Pauling menor de aproximadamente 2,5. Aunque ha habido algunos intentos publicados para usar algunos de estos aditivos en membranas TFC, estos intentos anteriores generalmente han sido relativamente ineficaces en el aumento de la permeabilidad de membrana.

Sin embargo, se ha hallado que ajustando la concentración de los reactivos usados para preparar la membrana TFC a intervalos específicos no identificados previamente, puede hacerse que muchos de estos aditivos 16 alternativos funcionen de manera sustancialmente más eficaz. Más específicamente, se ha hallado que la concentración de TMC es muy importante en el control de la eficacia de muchos de estos aditivos 16 alternativos. El uso de concentraciones de TMC del 50% al 500% mayores que las usadas habitualmente en la industria (por ejemplo, del 0,1%) da como resultado que al menos algunos de estos aditivos 16 alternativos proporcionen un aumento significativamente mayor del flujo.

En general, según se describe en el presente documento, se han mostrado aditivos 16 alternativos adecuados que pueden usarse ventajosamente en la fabricación de membranas preparadas según los intervalos de concentración de aditivos y reactivos presentados en el presente documento. Además de los materiales nanoestructurados, metales alcalinotérreos y mhTMC comentados anteriormente, se han usado satisfactoriamente otros aditivos 16 en los que se une el ligando a un elemento seleccionado de los grupos 3, 15 de la tabla periódica (IUPAC), particularmente de las filas 3, 6 de esos grupos.

Tal como se muestra en las tablas a continuación, los aditivos 16 alternativos adecuados, normalmente en un complejo, por ejemplo, con un β -dicetonato tal como acetilacetato (acac), incluyen aluminio (Al), cadmio (Cd), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), galio (Ga), hafnio (Hf), indio (In), hierro (Fe), al menos algunos de los elementos lantánidos (Ln), por ejemplo, praseodimio (Pr), erbio (Er) e iterbio (Yb), molibdeno (Mo), paladio (Pd), fósforo (P), rutenio (Ru), estaño (Sn), vanadio (V) y zinc (Zn).

B.5 Características de los aditivos

Generalmente concentraciones preferidas de aditivo(s) 16 son de desde el 0,005% en peso hasta el 5% en peso o más preferidas desde el 0,05% en peso hasta el 1% en peso o bien en la capa acuosa o bien en la capa orgánica, o bien en ambas.

Además, los intervalos de concentración para grupos de aditivo(s) 16 también incluyen desde las menores concentraciones, más o menos el 20%, hasta las mayores concentraciones, más o menos el 20%, enumeradas en las tablas para grupos de los mismos ejemplos o similares en los que el flujo aumentado es de al menos el 25% y/o el rechazo es de al menos el 90%. Además, los intervalos de concentración para grupos de aditivo(s) 16 también incluyen desde las menores concentraciones, más o menos el 20%, hasta las mayores concentraciones, más o menos el 20%, enumeradas en las tablas para grupos de los mismos ejemplos o similares en los que el flujo aumentado de al menos el 25% y/o el rechazo es de al menos el 90%.

La sonicación también puede servir para impulsar reacciones que requerirían si no mayores temperaturas, catalizadores o iniciadores para tener lugar. También puede ser útil aplicar codisolventes para solvatar mejor el complejo de metal. Codisolventes preferidos son aquellos que tienen la capacidad de formar disoluciones transparentes de los aditivos 16 antes de la dilución. Se prefieren particularmente disolventes aromáticos incluyendo benceno, tolueno, xileno, mesitileno o etilbenceno. Estos codisolventes se usan preferiblemente a una concentración suficientemente baja como para no afectar negativamente al rendimiento de membrana.

Los aditivos 16 adecuados, además de nanopartículas o nanotubos, puede incluir sales o compuestos que pueden disolverse en cierta medida o bien en la capa acuosa o bien en la capa orgánica o bien en ambas para poner a disposición los elementos seleccionados tales como metales alcalinotérreos, mhTMC o los elementos seleccionados de los grupos 3-15 de la tabla periódica (IUPAC) disponibles durante la polimerización interfacial. Diferentes especies pueden disolverse en la capa acuosa y en la capa orgánica. Pueden añadirse aditivos 16 en una forma soluble o como parte de un complejo, por ejemplo, con un β -dicetonato tal como un acetoacetato, por ejemplo, complejo de acac. Para mejorar la eficacia y solubilidad, el β -dicetonato también puede ser fluorado, por ejemplo, en hexafluoroacetilacetato o trifluoroacetilacetato, o puede incluir cadenas alifáticas más largas tales como en 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato. Otros ejemplos de β -dicetonatos apropiados se conocen bien en la técnica.

B.6 Análisis tras la fabricación

Tal como se indicó anteriormente, pueden añadirse uno o más aditivos 16 durante la fabricación de la membrana preferiblemente dispersándose en la fase acuosa y/o la fase orgánica de modo que el uno o más aditivos 16 presentes durante la polimerización interfacial alteran de manera beneficiosa la estructura polimérica de la

membrana de discriminación 24 resultante. Sin embargo, el análisis de fabricación de esta membrana 10 TFC, particularmente de la membrana 24 de discriminación en la misma, puede no ser una medida fiable de la concentración o ni siquiera de la existencia de algunos aditivos 16 usados en la fabricación de la membrana 10.

5 Algunos aditivos 16, tales como los aditivos nanoestructurados incluyendo LTA y otras zeolitas y nanotubos, no son particularmente solubles, si acaso lo son, en la fase 14 acuosa o la fase 18 orgánica y se detectan fácilmente en la membrana 10 resultante, normalmente en la membrana 24 de discriminación. Estos aditivos pueden considerarse aditivos 16 detectables.

10 Pueden estar presentes un metal alcalinotérreo, y otros materiales aditivos comentados en el presente documento, durante la polimerización interfacial ya se añadan en forma de un complejo, por ejemplo, con acetilacetato, o en una sal u otro compuesto soluble en las fases 14 ó 18 acuosa u orgánica. Además, estos aditivos pueden añadirse mediante otros medios, tales como en algún otro disolvente o mecanismo que pone a disposición el aditivo durante el procedimiento de polimerización interfacial. Tal como se muestra, por ejemplo, en los ejemplos 2-20 de las tablas de ejemplos incluidas a continuación en el presente documento, pueden añadirse metales alcalinotérreos a la fase 18 orgánica como aditivo(s) 16 en forma, por ejemplo, de $\text{Sr}(\text{F}_6\text{acac})_2$, $\text{Ca}(\text{F}_6\text{acac})_2$, $\text{Mg}(\text{F}_6\text{acac})_2$ o $\text{Be}(\text{F}_6\text{acac})_2$.

20 Por tanto, puede considerarse que estos aditivos alcalinotérreos incluyen un aditivo 16 de Sr, Ca, Mg o Be así como, o como parte de, un aditivo 16 de (F_6acac) u otro acetilacetato. Sin embargo, tales aditivos 16, quizás relativamente más solubles, no están presentes a menudo en la membrana 10 a niveles claramente detectables después de la fabricación. Aunque no se entiende claramente el motivo, se cree que la presencia de tales aditivos 16 indetectables durante la fabricación altera la estructura polimérica resultante de la membrana 10 de discriminación. Sin embargo, el material de aditivo 16 indetectable puede ser eliminarse por lavado al menos parcialmente y/o volverse parcialmente indetectable de otro modo (o ambos) durante el procesamiento de fabricación después de realizar el polímero, quizás en la una o más etapas de lavado.

30 Los resultados de prueba que indican que las membranas 10 TFC fabricadas con aditivos 16 de nanopartículas son más eficaces en cuanto a la resistencia o la reducción de la incrustación, sugieren con fuerza que la presencia de un aditivo 16 detectable, por ejemplo, un aditivo 16 tal como se comenta en el presente documento que se queda sustancialmente retenido en la membrana 24 de discriminación, puede ser un factor adicional en la mejora de la resistencia a la incrustación de aditivos 16 de nanopartículas, al menos para membranas 10 fabricadas según las etapas de procesamiento y los intervalos descritos en el presente documento.

35 En cualquier caso, el análisis tras la fabricación puede no determinar con exactitud la concentración, o ni siquiera la presencia, de algunos de los aditivos 16 y puede no ser útil con fines de fabricación o de control de calidad. Por ejemplo, tal como se muestra en la tabla 2, pueden combinarse materiales nanoestructurados tales como nanopartículas con muchos tipos de otros aditivos 16 incluyendo los metales alcalinotérreos comentados anteriormente y/o mhTMC, otro aditivo indetectable. El análisis tras la fabricación de membranas 10 formadas con tales aditivos detectará probablemente la presencia del aditivo 16 de LTA aunque sin indicar la concentración real, o probablemente sin detectar siquiera la presencia, de los aditivos de metal alcalinotérreo, acetilacetato, mhTMC u otro aditivo indetectable.

45 De manera similar, cuando se selecciona una zeolita u otro aditivo 16 nanoestructurado, tal como LTA, y se preprocesa según técnicas dadas a conocer en el presente documento y se usa como aditivo en la fabricación de una membrana 10, el aditivo nanoestructurado puede liberar un aditivo adicional, tal como una especie de metal soluble.

50 Por ejemplo, tal como se muestra en los ejemplos 2-4, 57-60 y 63-65, un ion de metal soluble tal como Al (o Ga) puede ser un aditivo 16 útil cuando se añade, por ejemplo, como aluminato de sodio, cloruro de aluminio, citrato de aluminio, en un complejo con acac o cuando se libera, por ejemplo, de LTA y/o ambos siempre que esté presente en una concentración apropiada durante el procedimiento de polimerización interfacial. En el ejemplo de la membrana 10 anterior fabricada con aditivos 16 incluyendo LTA, un complejo de metal alcalinotérreo y mhTMC, solamente puede estar presente LTA en cantidades detectables después de la fabricación. Si se detecta acaso cualquiera de los otros aditivos 16, la concentración adecuada puede ser bien inexacta, normalmente mucho menor que la usada realmente.

60 La única técnica disponible actualmente que se conoce para determinar la presencia y concentración de los denominados "aditivos 16 indetectables" en una membrana TFC es mediante comparación de características de flujo y rechazo de una membrana 10 producida con tales aditivos con una membrana de control apropiada, producida del mismo modo, pero sin la inclusión de tales aditivos.

65 En las tablas de ejemplos, el encabezamiento de columna "% de imp." representa el aumento de flujo en porcentaje de la membrana 10 producida con aditivos 16 con respecto a la misma membrana 10 producida sin aditivos. Se usaron procedimientos de prueba, tales como el uso de TMC de alta pureza en la fase 18 orgánica, para minimizar los efectos, si los hubo, de impurezas que actúan como aditivos.

En los ejemplos 2-83, el ejemplo 1 representa la membrana de control. La fabricación según el ejemplo 28 produjo una membrana 10 a modo de ejemplo usando el 4% de MPD y el 0,30% de TMC. La razón de MPD con respecto a TMC registrada, con una base porcentual de % en peso con respecto a % en peso, es de $4/0,3=13,33$ y se registra en la columna con el encabezado "razón MPD/TMC". En el ejemplo 28, se añadió el 0,05% de LTA a la fase 14 acuosa y se añadió el 0,058% de $\text{Sr}(\text{F}_6\text{acac})_2$ a la fase 18 orgánica como aditivos 16 y se registra en las columnas con el encabezado "Aditivo 16 de fase 14 acuosa" y "Aditivo 16 de fase 18 orgánica". En esta fabricación, no se añadió material nanoestructurado como aditivo 16 a la fase 18 orgánica según se registra en la columna con el encabezado "Aditivo 16 de fase 18 orgánica".

El flujo registrado sometiendo a prueba la membrana 10 a modo de ejemplo fabricada según el ejemplo 2 se registra como 36,8 GFD (62,56 l/m²h). El rechazo, por ejemplo, de sales, se registró como del 99,57%. La membrana de control fabricada, por ejemplo, 2 se muestra en el ejemplo 1. Esta misma fabricación de membrana de control se usó para la mayor parte de los ejemplos mostrados en estas tablas a menos que se indique de otro modo.

El hecho de que las mismas características de membrana de control fueran reproducibles de manera sistemática indica con fuerza que los procedimientos de prueba concordaban pero incluso de manera más importante, indica que la porción del procedimiento de fabricación, que no incluye aditivos 16, era un buen procedimiento y estaba bajo control. Por ejemplo, el uso de las concentraciones y la razón registradas de MPD y de TMC estaba en los intervalos comentados a continuación en el presente documento como preferidos y puede usarse claramente para producir de manera repetible membranas con parámetros predeterminados.

En algunos ejemplos, tales como los ejemplos 52-55, no se registró mejora de flujo porque los ejemplos se realizaron para verificar la utilidad de los parámetros de fabricación, tales como intervalos de MPD, TMC y MPD/TMC, en vez de determinar la mejora de flujo con respecto a una membrana de control que puede haberse fabricado o no en ese momento. Sin embargo, si se desea determinar la mejora de flujo para un ejemplo en el que el flujo de la membrana de control no se conoce o se registra, esto puede realizarse hasta una exactitud razonable mediante un procedimiento en dos etapas relativamente fácil.

Por ejemplo, la mejora de flujo en porcentaje, por ejemplo, 52 no se registra, presumiblemente porque se usó la prueba para determinar la utilidad de una membrana con los aditivos indicados fabricada con una concentración de TMC ligeramente mayor y, por tanto, una razón MPD/TMC resultante ligeramente menor. Una buena aproximación de la mejora de flujo en porcentaje, por ejemplo, 52 puede realizarse produciendo una membrana de control según los parámetros especificados en el presente documento y, naturalmente, buenas prácticas y registrando los resultados.

El porcentaje de mejora de flujo puede determinarse entonces fácilmente. Si el flujo de la nueva membrana producida según el ejemplo 2 tiene un valor de flujo diferente del mostrado en las tablas, es razonable usar la razón de mejora de flujo determinada como anteriormente ajustada para la diferencia entre la mejora de flujo mostrada en las tablas y la mejora de flujo mostrada por las membranas recién fabricadas.

La necesidad del uso de la razón de mejora de flujo como guía para determinar la presencia y concentración de uno o más aditivos 16 que no son totalmente detectables mediante análisis tras la fabricación de la membrana 10, tal como se indicó anteriormente, resulta del hecho de que la mayor parte, si no la totalidad, de los aditivos 16 no nanoestructurados pueden no detectarse fácilmente, si acaso pueden después de la fabricación. Además, la guía para la mejora de flujo puede ser el único modo actual para intentar determinar la presencia y concentración de un aditivo 16 sospechado en una membrana desconocida. El uso de los parámetros de procedimiento preferidos para producir la membrana de control y de prueba proporciona el mejor modo actual para estimar la presencia de un aditivo sospechado así como su concentración aproximada. El avance de las tecnologías de análisis puede mejorar con el tiempo de modo que la determinación de la presencia de los denominados aditivos 16 "solubles" o no detectables puede ser posible en el futuro o bien mediante detección directa del aditivo, o bien midiendo las diferencias en la morfología o la estructura química de las membranas resultantes.

Sección C: técnicas de procesamiento.

C.1 Técnicas para introducir aditivos 16

Haciendo ahora referencia de nuevo a las figuras 1-9, se muestra la capa 14 de fase acuosa, con aditivo(s) 16 dispersos en la misma, sobre una superficie superior de la membrana 12 de soporte cuando tiene lugar, o está a punto de tenerlo, la polimerización interfacial tal como se muestra en la figura 1. En la figura 2, se muestran aditivo(s) 16 disperso(s) en la capa 18 de fase orgánica. De manera similar, puede(n) incluirse aditivo(s) 16 tanto en la capa 14 acuosa como en la capa 18 orgánica tal como se muestra en la figura 3.

Generalmente concentraciones preferidas de aditivo(s) 16 son de desde el 0,025% en peso hasta el 0,25% en peso o más preferidas de desde el 0,024% en peso hasta el 0,18% en peso, o lo más preferiblemente desde el 0,05% hasta el 0,15% en peso o bien en la capa 14 acuosa o bien en la capa 18 orgánica, o bien en ambas.

Tal como se muestra en la figura 4, puede(n) introducirse aditivo(s) 16 también o alternativamente a través de la disolución 11 acuosa sobre una superficie superior del soporte 12, normalmente antes del contacto entre las fases 14, 18 acuosa u orgánica para que estén presentes durante la polimerización interfacial. La disolución 11 acuosa puede ser, al menos en parte, una capa entre la fase 14 acuosa y la membrana 12 de soporte que puede estar en comunicación de líquido tanto con la capa 14 acuosa como con la superficie humedecida con agua de la membrana 12 de soporte. También pueden introducirse aditivos 16, para que estén presentes durante la polimerización interfacial, mediante cualquier otra técnica conveniente. Por ejemplo, pueden introducirse aditivos hidrolizados mediante adición directa a, o mediante el uso de un compuesto incluyendo tales aditivos 16 hidrolizados, como parte del procedimiento de fabricación. Como un ejemplo, puede usarse TMC mono y/o dihidrolizado en la fase 18 orgánica para introducir aditivos 16 de TMC hidrolizados en la reacción de polimerización interfacial.

Haciendo referencia ahora en particular a las figuras 5-7, después de la fabricación, la membrana 10 puede incluir aditivos 16, tales como materiales nanoestructurados parcialmente solubles y similares, en la membrana 24 de discriminación. En estas figuras, la membrana 24 de discriminación se indica como que incluye aditivos 16, por conveniencia aunque al menos algunos de los aditivos 16 pueden no ser detectables en la membrana 24 de discriminación después de la fabricación. Por ejemplo, parte del aditivo 16 presente durante la polimerización interfacial entre las fases 18, 14 orgánica y acuosa puede eliminarse, por ejemplo, mediante lavado o procesamiento posterior, o puede estar presente simplemente en cantidades demasiado pequeñas como para detectarlas con las técnicas de las que se dispone actualmente, o pueden no estar presente en absoluto. Se cree que los aditivos 16 hidrolizados, tales como mhTMC se absorben o convierten en otra molécula durante inter

Haciendo referencia ahora también a las figuras 8 y 9, la figura 8 ilustra la presencia de aditivos 16 en membrana 24, lo que indica al menos que al menos estaba presente algún aditivo 16 durante la polimerización interfacial. En la figura 8, los aditivos 16 mostrados que perforan o en las superficies superior e inferior de la membrana 24 indican aditivos 16 que son detectables en estas ubicaciones. De manera similar, la figura 9 indica el uso de aditivos 16 durante la fabricación de la membrana 24 de discriminación, algunos de los cuales pueden ser detectables o no después de la producción, así como aditivos 16 presentes y detectables en la interfase entre la membrana 24 y la membrana 12 de soporte después de la producción.

Haciendo referencia ahora a la figura 10, se describe una técnica que permite la fabricación del soporte 12, al menos en una práctica de laboratorio, que incluye aditivos en esta capa. Tal como se indicó anteriormente, los aditivos 16 pueden ser detectables o no después de la fabricación en la capa 12 de soporte. También puede usarse una técnica similar para incluir aditivos 16 en la capa 20 de material textil, dependiendo de la construcción de la capa 20 de material textil.

En la figura 10, la disolución 13 de colada sobre el material 20 textil se convierte en la membrana 12 de soporte después del procesamiento. Pueden incorporarse aditivos 16, tales como aditivos 16 nanoestructurados, alcalinotérreos y otros específicos, descritos en el presente documento, también o alternativamente en la membrana 12 de soporte incluyendo tales aditivos con la disolución 13 de colada usada para preparar la membrana 12 de soporte sobre el material 20 textil sobre la placa 15 de vidrio, y/o incluyendo aditivos 16 dentro del no disolvente, por ejemplo, agua DI, usado para inducir la inversión de fases durante la fabricación de la membrana 12 de soporte. La placa 15 de vidrio puede usarse convenientemente en una práctica de laboratorio pero podría no usarse probablemente en un procedimiento de recubrimiento continuo para fabricar la membrana 12 de soporte.

Las membranas 12 de soporte porosas se mantienen normalmente húmedas hasta su uso. La cantidad de aditivos 16 de ion de metal u otros introducidos en la reacción de polimerización interfacial entre la fase 14 acuosa y la fase 18 orgánica puede aumentarse, en algunos casos, almacenando la membrana 12 de soporte, por ejemplo, en forma de rollo, durante un periodo de tiempo adecuado tal como al menos una hora antes de la fabricación de la membrana 10 TFC.

También puede ser importante permitir un tiempo suficiente para que el aditivo 16 de ion de metal u otro soluble difunda desde una fuente tal como la membrana 12 de soporte, por ejemplo, a la fase 14 acuosa, antes de o durante la polimerización interfacial. Actualmente se cree que un tiempo de entre 2 segundos y 5 minutos, y preferiblemente entre 10 segundos y 2 minutos es adecuado para tal difusión de modo que pueden introducirse aditivos 16 de ion de metal, por ejemplo, de aditivos 16 de nanopartículas, en la reacción de polimerización interfacial para tener un impacto sobre la estructura polimérica de la capa 24 de discriminación resultante y mejorar el rendimiento de la membrana 10 TFC aumentando, por ejemplo, el flujo de agua flujo a su través para la misma presión aplicada.

El procesamiento puede incluir seleccionar aditivos 16 nanoestructurados, tales como otros compuestos minerales inorgánicos por otras características incluyendo la solubilidad. Por ejemplo, también puede seleccionarse un aditivo 16 nanoestructurado por su capacidad para liberar aditivos 16 adicionales en disolución, tales como especies de metal solubles, basándose en el grado de cristalización del aditivo. Las porciones amorfas de aditivos 16 de nanopartículas son normalmente más solubles que las porciones cristalinas de la nanopartícula y el procesamiento puede aumentar adicionalmente su solubilidad. Puede determinarse la cantidad de material cristalino a través de varias técnicas incluyendo cristalografía de rayos X.

Para este y otros motivos, puede ser ventajoso preprocesar los aditivos 16 de nanopartículas u otros usando energía sónica procedente de una sonda sónica o baño sónico antes de la incorporación de los mismos en la membrana 12 de soporte y/o sonicar adicionalmente o bien la fase 14 acuosa, o bien la fase 18 orgánica o bien ambas justo antes de o durante la polimerización interfacial. La sonicación de aditivos 16 puede incluir sumergir una sonda sónica directamente en la disolución 13 de colada a partir de la que se forma la membrana 12 de soporte y/o poner disoluciones con aditivos 16 en un recipiente y sumergir el recipiente en un baño sónico. Pueden someterse las disoluciones a suficiente energía sónica durante desde 10 hasta 60 minutos, más preferiblemente durante aproximadamente 30 minutos, para ayudar en la liberación, por ejemplo, de aditivos 16 de especies de metal, tales como iones 16 de aluminio o metal alcalinotérreo, en la disolución. Un tiempo de sonicación aumentado puede liberar aditivos 16 de especies de metal adicionales en disolución hasta cierto límite de equilibrio.

También puede lograrse el procesamiento de aditivos 16 de nanopartículas seleccionados u otros usando cizalladura, cavitación y fuerzas de impacto generadas mediante de 1 a 60 minutos en un procedimiento Microfluidizer®. Después del procesamiento, la disolución puede contener especies de metal adicionales que se disolvieron, por ejemplo, a partir de nanopartículas 16.

También puede lograrse el procesamiento de aditivos 16 de nanopartículas seleccionados u otros usando una disolución que contiene aditivo 16 en un recipiente con una barra de agitación y usando una placa de agitación para propulsar la barra de agitación en la disolución o alternativamente usando una hélice motorizada para agitar la disolución o alternativamente usando un agitador de bandejas de laboratorio. La agitación o las sacudidas pueden ser lo más eficaz para aditivos 16 de nanopartículas u otros seleccionados por su alta solubilidad en cualquiera de las fases 14, 18 acuosa u orgánica o ambas.

De manera similar, puede lograrse el procesamiento de aditivos 16 de nanopartículas seleccionados u otros también o solamente en un recipiente que contiene una disolución de aditivo 16 y ajustando el pH o bien menor de aproximadamente 6 y más preferiblemente menor de aproximadamente 5 durante al menos 30 segundos, y/o bien a un pH mayor de aproximadamente 8 y más preferiblemente mayor de aproximadamente 9 durante al menos 30 segundos. El que se ajuste el pH mayor de aproximadamente 8 o menor de aproximadamente 6 puede depender de las características de solubilidad del tipo específico del aditivo 16 de nanopartículas u otro.

El procesamiento puede ayudar a lograr las concentraciones deseadas de aditivos 16 en disolución. En algunas realizaciones, los aditivos 16 pueden haberse descompuesto o disuelto parcialmente usando cizalladura, cavitación, o fuerzas de impacto para maximizar dichas especies de metal solubles u otras introducidas en la mezcla de polimerización interfacial. Los aditivos 16 de nanopartículas u otros relativamente insolubles pueden calcinarse durante al menos 1 hora a 200°C o más. Los aditivos procesados pueden agitarse en disolución acuosa sobre una mesa de agitación durante al menos 1 minuto.

Los aditivos 16 de nanopartículas u otros relativamente insolubles también pueden haberse procesado con calor en una disolución durante al menos 5 minutos a una temperatura de 40°C o más. Los aditivos de nanopartículas u otros relativamente insolubles pueden haberse procesado con agentes quelantes en disolución para unir especies de metal solubles u otros aditivos atómicos o moleculares.

C.2 Concentración y pureza de TMC

También se describe en el presente documento que parece requerirse la adición de aditivos 16 adecuados, o parece ser al menos lo más pronunciado, cuando se modifican otras determinadas condiciones del procedimiento de fabricación de membrana a partir de las condiciones de fabricación de membrana convencionales. Por ejemplo, se ha hallado que ajustando la concentración de los reactivos usados para preparar la membrana 10 dentro de intervalos específicos, pueden producirse aditivos 16 para que funcionen más eficientemente. Es decir, se halló claramente que la concentración de TMC alteraba la eficacia de los aditivos 16. En particular, se halló que bajas concentraciones de TMC, en algunos casos, disminuyen la eficacia de aditivos específicos, por ejemplo, iones de metal solubles, tanto que los aditivos no eran particularmente útiles en la mejora de características de flujo o rechazo. El uso de altas concentraciones de TMC, normalmente mucho mayores que las usadas de manera convencional en la industria, da como resultado tales aditivos 16 que provocan un aumento significativamente mayor del flujo en la membrana 10 TFC.

Además, aunque el sentido común dicta que se supone que la pureza del TMC es de suma importancia, se muestra que en algunas condiciones, TMC con una menor pureza, por ejemplo, TMC parcialmente hidrolizado, en la fase 18 orgánica a menudo tiene el efecto beneficioso de producir membranas, tales como membranas 10 para RO, con un flujo sustancialmente mayor al tiempo que se mantienen las características de rechazo.

En algunos casos, el rendimiento de la membrana 10 TFC también puede mejorarse mediante enjuague. Esto puede realizarse en una disolución acuosa de alto pH después de formarse la membrana 10 TFC. Por ejemplo, la membrana 10 puede enjuagarse en una disolución de carbonato de sodio. El pH puede ser preferiblemente de desde 8-12, y el tiempo de exposición puede variar entre 10 segundos y 30 minutos o más. El enjuague puede ser alternativamente a pH bajo para ayudar en la retirada de amina sin reaccionar. Este pH puede ser, por ejemplo, de

desde pH 2 hasta pH 5. El enjuague puede ser alternativamente a pH neutro. El enjuague puede ser alternativamente un enjuague con agua caliente con temperaturas de 60°-98°C. El pH del enjuague de carbonato de sodio es preferiblemente de desde 8-12, y el tiempo de exposición puede variar entre 10 segundos y 30 minutos o más. También puede mejorarse el rendimiento mediante enjuagues a altas temperaturas (por ejemplo 80°C, 90°C o 95°C) durante 2-10 minutos. El enjuague también puede incluir una especie de cloro tal como hipoclorito de sodio a una concentración en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 2000 ppm. El enjuague también puede incluir etapas independientes en las que se usan secuencialmente combinaciones de las condiciones de enjuague anteriores. Después del enjuague la membrana puede secarse, o puede dejarse húmeda.

Para impedir arañazos de la superficie de la membrana 10 TFC, o para alterar la hidrofiliidad de la membrana 10 de referencia, la capa 30 de polímero hidrófilo tal como se muestra en la figura 6 puede aplicarse a la superficie de la membrana 10. Por ejemplo, puede aplicarse una disolución de poli(alcohol vinílico) en agua a la superficie de la membrana 10 seguido por un curado con calor para producir la capa 30.

15 C.3 Razón MPD/TMC

También se ha descubierto que la razón de MPD con respecto a TMC puede ser otro factor importante en la preparación de membranas TFC de alto flujo, alto rechazo y baja incrustación, particularmente con aditivos 16, y combinaciones de aditivos 16, según se describe en el presente documento. El intervalo preferido es menor que una razón de aproximadamente 35 para su uso junto con las concentraciones de TMC comentadas anteriormente, más preferiblemente menor de 25 y incluso más preferiblemente menor de aproximadamente 15. La razón más preferida es de aproximadamente 13 para MPD/TMC en una base de % en peso con respecto a % en peso.

25 C.4 Preparación y pureza del aditivo 16 de mhTMC

Ahora con respecto a la figura 12, se ha descubierto a partir de estos experimentos con el aditivo 16 de mhTMC, sintetizado a partir de dos lotes de TMC comercial con diferentes niveles de pureza establecidos, que la inclusión de contaminantes de TMC di y/o trihidrolizado tiene efectos aparentemente predecibles sobre la mejora del flujo y sobre características de rechazo de las membranas 10 resultantes a partir de los mismos. Se ha sabido que las concentraciones de los aditivos 16 de mhTMC pueden depender en parte de qué otros materiales pueden incluirse con los mismos. También se han descubierto, basándose en el este análisis de los aditivos 16 de mhTMC, técnicas para determinar y/o seleccionar concentraciones de materiales útiles como aditivos 16 superiores.

Se sintetizó mhTMC relativamente puro para los ejemplos relevantes descritos en las tablas a continuación, en dos lotes, etiquetados como lotes 1 y 2 en las tablas, tal como se comenta con mayor detalle inmediatamente a continuación. Otros polihalógenos monohidrolizados pueden sintetizarse usando métodos similares para su uso en los aditivos 16.

Para preparar mhTMC, en primer lugar se purificó TMC disponible comercialmente mediante reflujo en cloruro de tionilo con DMF como catalizador. Se retiraron las impurezas a vacío. Entonces se disolvió el TMC purificado en cloruro de metileno y se hizo reaccionar con resina de Wang (un polímero en fase sólida disponible comercialmente con grupos hidroxilo reactivos) a 0°C. Se añadió gota a gota trimetilamina diluida a lo largo de 2 horas y entonces se permitió que se calentase lentamente la disolución hasta temperatura ambiente durante la noche. Se retiraron por enjuague los reactivos en exceso con cloruro de metileno en exceso. La escisión con ácido trifluoroacético conduce al aislamiento de mhTMC.

Haciendo referencia ahora a la figura 12, después de la síntesis de mhTMC purificado, el producto resultante puede disolverse en tolueno deuterado o acetona deuterada para análisis adicional. La identidad del compuesto y la pureza de mhTMC pueden verificarse a través del uso de ¹H-RMN tal como se muestra, por ejemplo, en esta figura, que es una representación gráfica de un análisis mediante este procedimiento de mhTMC. En la figura, se cree que el doblete a 8,6 ppm corresponde a los dos protones de anillo aromático adyacentes tanto al cloruro de carbonilo como a un grupo ácido carboxílico. El área integrada de este pico, 1,99, es el doble de la del triplete a 8,4 ppm porque hay dos protones. El triplete a 8,4 ppm corresponde al único protón de anillo aromático entre dos grupos cloruro de carbonilo. Puede comprobarse la pureza de este compuesto comparando el área integrada de estos protones frente a las del TMC no hidrolizado, TMC dihidrolizado, y se verificaron la identidad del compuesto del ácido trimésico y la pureza del mhTMC con ¹H-RMN del sólido aislado. Se ejecutó el procedimiento de NMR en tolueno deuterado.

La pureza del aditivo 16 de mhTMC sintetizado puede estimarse a partir de los espectros de RMN. Se disuelven mhTMC en bruto y purificado en tolueno deuterado para el análisis mediante RMN. El cálculo de pureza puede realizarse examinando las cantidades relativas de ácido trimésico, tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo, TMC monohidrolizado y tricloruro de 1,3,5-bencenotricarbonilo dihidrolizado. Estos valores pueden reducirse entonces mediante cualquier pico de RMN extraño que habitualmente sea impurezas de la síntesis.

Haciendo referencia ahora a las figuras 13 y 14, se ilustra gráficamente el rendimiento de membrana en función de la concentración del aditivo 16 de mhTMC, ajustada para la pureza. Los ejemplos 169-171 y 173-182 para mhTMC reflejan la concentración del aditivo 16 de mhTMC sintetizado usado para estas pruebas, e indica la fuente del

mhTMC, es decir los lotes sintetizados 1 ó 2. En la figura 13, la curva 32 de flujo del lote 1 ilustra el crecimiento del flujo para concentraciones crecientes del aditivo 16 de mhTMC, lote 1, desde el 0%, que representa la membrana de control, hasta el 0,025% en peso del lote 1, la curva 34 de rechazo muestra las características de rechazo correspondientes para las mismas concentraciones.

La figura 14 muestra la porción más útil del intervalo de concentración de mhTMC mostrado en la figura 13, desde el 0% de mhTMC hasta el 0,015% en peso para el lote 2 de mhTMC. En particular, la curva 36 de flujo del lote 2 muestra el crecimiento del flujo para membranas producidas con el lote 2 de mhTMC, mientras que la curva 38 de rechazo del lote 2 ilustra la disminución del rechazo en este intervalo de concentraciones.

Las curvas en las figuras 13 y 14 se han ajustado para la pureza del mhTMC sintetizado. En particular, los datos para los lotes 1 y 2 se han ajustado para las concentraciones estimadas de mhTMC sintetizado basándose en un ensayo de RMN, incluyendo el simple porcentaje de materiales que pueden disolverse en tolueno. En la figura 13, para el lote 1 de mhTMC, se estimó que la pureza era mhTMC puro a aproximadamente el 80%, y se creía que el 20% restante era principalmente mhTMC dihidrolizado, mientras que en la figura 14 para el lote 2 de mhTMC, se estimó que la pureza era mhTMC puro a aproximadamente el 25%, y se creía que el 75% restante era principalmente TMC dihidrolizado. Las curvas se han modificado a escala de modo que las curvas para ambos lotes 1 y 2 representan mhTMC puro al 100% de modo que pueden compararse.

En la figura 14, las líneas o curvas 40 y 42 del gráfico también representan el flujo y rechazo de membranas 10 para el lote 2 de mhTMC en las que se filtró la fase 18 orgánica para retirar estructuras contaminantes más grandes que se creía que eran el resultado de TMC dihidrolizado incluido con el mhTMC de menor pureza. Cualquier TMC trihidrolizado presente en cualquier lote probablemente no tendrá que ser soluble y precipitará de la disolución de mhTMC.

Con respecto a la figura 13 con más detalle, la curva 32 de flujo del lote 1 mostró un flujo creciente desde 24 GFD (40,8 l/m²h) a la concentración del 0%, es decir, a la concentración de la membrana de control, hasta aproximadamente 32,1 GFD (54,57 l/m²h) a una concentración de aproximadamente el 0,0075%. La tasa de crecimiento del flujo disminuyó a la concentración que se ha marcado con la línea 44, el eje de deflexión vertical A comentado a continuación. El flujo continuó mejorando con la concentración aumentada, pero a una tasa ligeramente más lenta, hasta que el flujo alcanzó los 39,7 GFD (67,49 l/m²h) a la concentración que se ha marcado con la línea 44, el eje de deflexión vertical B a la concentración de mhTMC ajustada de aproximadamente el 0,0215%. Además la concentración de flujo aumentada más allá del eje de deflexión B, línea 46, provocó un flujo creciente de manera espectacular hasta los 45,1 GFD (76,67 l/m²h) a la concentración ajustada del 0,2050%.

Los ejes de deflexión A y B son simplemente las líneas verticales trazadas sobre el gráfico a las concentraciones indicadas a las que parecen cambiar los efectos del aditivo 16, en este caso el aditivo 16 de mhTMC. Por ejemplo, para el lote 1, se muestra que el flujo para las membranas 10 producidas con las concentraciones indicadas del aditivo 16, desde 24 GFD (40,8 l/m²h) hasta 32,1 GFD (54,57 l/m²h) como la concentración de aditivo que creció se aumenta desde el 0% en peso (membrana de control) hasta el 0,005% en peso. La tasa de crecimiento del flujo en esta área aumentó, por tanto, aproximadamente $(32,1-24)/0,005 \sim 1$ GFD por 0,001% en peso $(54,57-40,8)/0,005 \sim 1,7$ l/m²h por 0,001% en peso del aditivo 16. Sin embargo el flujo aumentó a una menor tasa desde el eje de deflexión A hasta el eje de deflexión B, es decir, $(39,7-32,1)/(0,02125-0,005) \sim 0,5$ GFD por 0,001% $(67,49-54,57)/(0,02125-0,005) \sim 0,85$ l/m²h por 0,001% de aditivo 16. La tasa de aumento de flujo en función de la concentración creciente del aditivo 16 desde el eje de deflexión B con 39,7 GFD (67,49 l/m²h) al 0,02125% hasta 45,1 GFD (76,67 l/m²h) al 0,2050% es de $(5,4/0,0075)$ o 1,4 GFD (2,38 l/m²h) por 0,001%.

Dicho de otro modo, los puntos a lo largo de curvas 32, 34, 36, 38, 40 y 42 características de membrana que cortan las líneas 44, 46 y 48, los ejes de deflexión A y B, indican que las tasas de aumento o disminución cambiaron tanto para el flujo como para el rechazo en estos puntos, es decir, estos puntos de deflexión son concentraciones a las que cambió una característica, tal como la segunda derivada del crecimiento de flujo y el rechazo. Estos puntos de deflexión también pueden considerarse no linealidades. El hecho de que ambas tasas de crecimiento de flujo y de rechazo cambien de manera inusual en los mismos puntos de concentración parece ser significativo, es probablemente una indicación de que hubo un cambio en el efecto de la presencia del aditivo 16, por ejemplo, mhTMC, sobre la polimerización interfacial, en estas concentraciones. Aunque no se entienden los mecanismos, se cree que en o alrededor de estas concentraciones de "punto de deflexión", se produjo una no linealidad en uno o más mecanismos que afectan a la estructura polimérica que está formándose mediante polimerización interfacial debido a la presencia del aditivo 16.

En particular, tal como se muestra en la figura 13, las características de rechazo de la mayor pureza del lote 1 de mhTMC fueron muy buenas a la concentración del 0% de la membrana de control a un rechazo del 99,7%. En el punto de deflexión A a lo largo del eje de deflexión A, el rechazo de la membrana fue todavía muy bueno a aproximadamente el 99,60% para la membrana 10 fabricada con el aditivo 16 de mhTMC que tenía una concentración de mhTMC ajustada de aproximadamente el 0,0075%. Después de eso, el rechazo continuó disminuyendo hasta el 98,60% al 0,02125% en el punto de deflexión B a lo largo del eje de deflexión B después de que disminuyera drásticamente hasta el 96,20% a la concentración de aproximadamente el 0,2050%.

- De manera similar, la adición de desde la concentración ajustada del 0% hasta quizás el 0,0150% proporcionó un rendimiento muy útil de la membrana 10, siendo útiles concentraciones de mhTMC de hasta aproximadamente del 0,02% a aproximadamente el 0,02125% en algunas condiciones, pero las concentraciones por encima de ese nivel, el eje de deflexión B, la línea 46, sugieren, junto con el flujo aumentado de manera espectacular, un probable daño de la estructura polimérica de la membrana 24 de discriminación. El punto óptimo parece estar cerca del eje de deflexión A, la línea 44 a la concentración ajustada de aditivo 16 de mhTMC de aproximadamente el 0,0075% para la membrana 10 con un flujo de aproximadamente 32,1 GFD (54,57 l/m²h) y un rechazo del 99,6%.
- En cualquier caso, se produjo una primera linealidad principal, por ejemplo, en la tasa de crecimiento del flujo con concentraciones crecientes del aditivo 16 en el intervalo que incluye el eje A, la línea 44, indicado como el área 25 en la figura. Este gráfico particular se trazó con puntos de datos limitados, pero el gráfico mostrado en la figura 14 se trazó con puntos de datos adicionales para aclarar este comentario.
- El punto óptimo para los parámetros de la membrana 10 requeridos para una tarea particular puede tener que determinarse mediante experimentación y puede depender del uso propuesto para la membrana 10. Por ejemplo, si un rechazo menor de aproximadamente el 97,6% era aceptable para una tarea de filtración particular, podía obtenerse un flujo aumentado mediante el aumento de la concentración del aditivo 16. Alternativamente, si se requería un mayor rechazo, podía disminuirse la concentración. Por ejemplo, la membrana 10 podía fabricarse con el 0,0050% de aditivo mhTMC 16 para tener un flujo de aproximadamente 30,0 GFD (51 l/m²h) y un rechazo por encima de aproximadamente el 99,6% o tener a la concentración ajustada del 0,01% un flujo de aproximadamente 33,5 GFD (56,95 l/m²h) con un rechazo de aproximadamente el 99,35%.
- La detección y los análisis de los puntos de deflexión o no linealidades en el efecto sobre la concentración creciente de aditivo pueden ser útiles en la determinación del valor de un aditivo particular cuando tales no linealidades se producen generalmente en los mismos niveles de concentración, mejoras o ejemplo en el preprocesamiento de aditivos 16 que tienden a reducir el impacto de tales no linealidades y naturalmente la selección de un nivel de concentración apropiado para un aditivo 16 particular, incluyendo combinaciones de aditivos, para una tarea particular.
- Haciendo referencia ahora a la figura 14, tal como resultará evidente a partir del siguiente comentario más detallado de los gráficos y las no linealidades de los efectos de diferentes concentraciones del aditivo 16, estos datos proporcionan la oportunidad para fabricación de membranas TFC con un control mucho mayor. En el ejemplo particular para las concentraciones del aditivo 16 de mhTMC, es fácil concluir que después de aproximadamente el 0,022%, la estructura polimérica de la membrana ha perdido su selectividad y probablemente se ha dañado. Las técnicas presentadas en el siguiente análisis de la figura 14, especialmente cuando se compara con la figura 13, proporcionan varios descubrimientos muy útiles referentes a la fabricación de membranas TFC en general así como membranas TFC con aditivos.
- Lo primero es la identificación de puntos de deflexión en las curvas de flujo y rechazo, que es la detección de lo que parecen ser no linealidades en los procedimientos mediante los que los aditivos 16 alteran la estructura de la matriz polimérica formada mediante polimerización interfacial, es decir, la membrana 24 de discriminación. Cuando se encuentran los niveles de concentración de los aditivos 16 a los que se producen estas no linealidades tanto en el flujo como en el rechazo, y particularmente a múltiples niveles de pureza del aditivo 16, los materiales incluidos en el aditivo 16 son un muy buen candidato como aditivo que pueden usarse de manera repetible para fabricar membranas 10 de referencia con rendimiento superior.
- Además, la comparación de tales linealidades para dos materiales de aditivo muy similares, por ejemplo, tal como se muestra para los lotes 1 y 2 que difieren en la pureza, permiten un equilibrio entre rendimiento superior de una característica de membrana con otras características de membrana tales como fabricación repetible con características de flujo y rechazo predeterminadas. Por ejemplo en la figura 14, la selección de niveles de concentración en el área 49 permite la fabricación de membranas usando el aditivo 16 del lote 2 con un alto flujo en el intervalo de 35,5 GFD (60,35 l/m²h) a rechazos del 99,24% al 99,05%. El análisis también indica que se cree en este ejemplo que el preprocesamiento, por ejemplo, mediante filtración del lote 2 para retirar estructuras más grandes, que ha dado como resultado la presencia de TMC dihidrolizado en el aditivo 16, permite la selección de una concentración de mhTMC de aproximadamente el 0,0075% que puede usarse de manera repetible para fabricar las membranas 10 para RO de referencia con un rendimiento de flujo y rechazo relativamente predecible.
- Es decir, la fabricación de la membrana 10 usando por ejemplo, mhTMC filtrado como aditivo, proporciona un flujo ligeramente menor, digamos de 33,2 GFD (56,44 l/m²h) y una tasa de rechazo mucho mejor, digamos del 99,56%. Este análisis deja claro que la selección de concentraciones dentro del área 49 proporcionará una repetibilidad de fabricación sustancial. Las no linealidades o los puntos de deflexión detectados en ambas figuras 13 y 14 indican un intervalo de cambios de concentración en el que el efecto sobre el flujo y rechazo de un aditivo particular es limitado. En particular, para cada uno del lote 2 y el lote 2 filtrado, el área 49 representa cambios bajos o al menos predecibles en el flujo junto con bajos niveles de cambio en el rechazo.

Ahora con mayor detalle con respecto a la figura 14, la curva 36 de flujo del lote 2, ajustada para reflejar una concentración estimada del 25% de mhTMC puro pero no filtrado, mostró un flujo creciente desde la concentración de mhTMC del 0% de la membrana de control de 17,2 GFD (29,24 l/m²h), creciendo de manera espectacular hasta aproximadamente 36,2 GFD (61,54 l/m²h) a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,00250% y creciendo luego hasta 35,5 GFD (54,57 l/m²h) en el que se niveló la tasa de aumento del crecimiento de flujo, alcanzando aproximadamente los 36,4 GFD (60,35 l/m²h) en el lote 2, eje de deflexión A 48. Después de eso, la tasa de flujo aumentó y luego lentamente hasta que el flujo alcanzó aproximadamente los 38 GFD (64,6 l/m²h) a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,0150%.

Sin embargo, la curva 36 de flujo del lote 2 filtrado indica que el flujo aumentó linealmente, desde 17,2 GFD (29,24 l/m²h) a la concentración del 0%, generalmente a la misma tasa de aumento que resultó de la concentración creciente de la mayor pureza de mhTMC del lote 1 hasta 26,4 GFD (44,88 l/m²h) en el eje de deflexión A de concentración de mhTMC ajustada del 0,0075%. El flujo creciente se elevó sustancialmente hasta el mismo flujo creciente mostrado por la línea del gráfico del lote 2, sin filtrar, a aproximadamente 31,9 GFD (54,23 l/m²h) a la concentración ajustada del 0,0150%. El hecho de que las curvas 36, 40 de crecimiento de flujo ajustadas y filtradas del lote 2 converjan sustancialmente entre sí a una concentración de aproximadamente el 0,015% indica buena sistematicidad en estos resultados de prueba.

Las características de rechazo mostradas a lo largo de la curva 42 de rechazo del lote 2 filtrado, para la membrana 10 producida con los aditivos 16 de mhTMC del lote 2, ajustados y filtrados, muestran escasa degradación del rechazo desde el valor de la membrana de control a la concentración del 0% hasta el punto de deflexión A a lo largo del eje de deflexión A a la concentración ajustada de aproximadamente el 0,0075%. La sistematicidad entre los puntos de deflexión y las indicaciones en los ejes de deflexión en los tres lotes 1, 2 y 2 filtrado sugieren con fuerza que los efectos de las impurezas son iguales o similares en su efecto. Estos resultados sugieren que los efectos de los contaminantes más grandes, que se retiraron mediante filtración, son principalmente sobre la tasa de aumento de flujo con una concentración creciente del aditivo 16, y menos sobre las características de rechazo de la membrana 10.

Aunque no se ha determinado la concentración del aditivo 16 de mhTMC en TMC disponible comercialmente, solo o junto con otros aditivos 16 tales como nanopartículas, metales alcalinotérreos u otros aditivos moleculares, es cuestión de experimentación el determinar el punto de deflexión apropiado para concentraciones de aditivo óptimas de mhTMC y otros aditivos, y combinaciones de aditivos, según las técnicas dadas a conocer en el presente documento.

En particular, el punto de deflexión A, que es el punto en el que aumentos adicionales de la concentración del aditivo 16 producen una mayor tasa de pérdida de características de rechazo, indica una concentración generalmente óptima del aditivo 16, dotando a la membrana 10 tanto de un alto flujo como de un alto rechazo. Menores concentraciones mejoran el rechazo a costa del flujo mientras que mayores concentraciones mejoran el flujo a costa del rechazo. El punto de deflexión B, el punto en el que la concentración aumentada produce entonces una tasa incluso mayor de pérdida de rechazo, indica un posible defecto en la estructura de matriz polimérica de la membrana 24 de discriminación y debe evitarse para casi la mayoría de, si no todas, las aplicaciones de la membrana 10.

Debe observarse que, tal como se muestra en el gráfico de la figura 14, cuando se ajustaron los resultados del lote 2 sin filtrar, se logró una mayor mejora en el flujo, por ejemplo, justo por encima y justo por debajo de las concentraciones en el eje de deflexión A, presumiblemente de los contaminantes di y/o trihidrolizados u otros que no se retiraron mediante filtración. El área entre las curvas 36, 38 y 40, 42 de flujo y rechazo, para el lote 2 y el lote 2 filtrado, respectivamente, entre la concentración del 0% y la concentración del 0,02125%, la zona 50 de concentración efectuada de contaminantes, indica por tanto la posibilidad de lograr un mayor flujo a un mayor rechazo sin retirar los contaminantes más grandes mediante filtración, lo que puede obtenerse mediante mhTMC de la misma pureza.

Sin embargo, esta anomalía, aunque puede ser útil en algunas condiciones, puede ser más difícil de controlar de modo que puede ser difícil producir membranas 10, con una concentración en el área 50 de contaminantes, es decir, a lo largo de la curva 40 de flujo, y hacerlo comercialmente con resultados sistemáticos.

Se cree que la detección y el uso de los puntos de deflexión A y B funciona del mismo modo para otros aditivos 16, no sólo el aditivo 16 de mhTMC. Sin embargo, cuando se usan tales otros aditivos 16, el uso involuntario de TMC parcialmente hidrolizado adicional como resultado de usar TMC menos puro, por ejemplo, en la fase 18 orgánica, puede dar como resultado el funcionamiento en el área 50 de contaminantes, a lo largo de una línea similar a la curva 36 de flujo en la que la concentración aumentada del aditivo 16 no produce un aumento de flujo bien controlado. Esto puede ser particularmente insatisfactorio cuando el nivel de contaminación de TMC provoca que el área 50 incluya el punto de deflexión B. Es decir, cuando la contaminación de TMC, es decir, con mhTMC o mhTMC dihidrolizado provoca que la concentración de los aditivos 16 supere el punto de deflexión B de modo que se producen membranas 24 de discriminación dañadas.

En resumen, se describe en el presente documento una técnica muy útil para determinar niveles de concentración

apropiados de los aditivos 16, mediante la identificación del punto de deflexión de las curvas en flujo creciente por encima del nivel de la membrana de control que permite que se elijan con conocimiento las concentraciones de los aditivos 16 apropiadas para su uso en tareas particulares para la membrana 10 incluyendo la capacidad para seleccionar concentraciones que pueden ser más reproducibles en la fabricación comercial que meramente escoger la concentración a la que se logra el mayor flujo a un nivel de rechazo aceptable. En particular, esta técnica permite la selección de unos niveles de concentración y contaminación que permiten una fabricación más sistemática con un conjunto repetible de características de rendimiento y obvia la necesidad de formulaciones alteradas para combatir tal variabilidad.

Es interesante observar que la tasa de crecimiento del flujo tal como se muestra en la curva 36 de flujo del lote 2 cambió en varios niveles de concentración diferentes. Lo mismo es cierto para la tasa de disminución de rechazo mostrada en la curva 38 de rechazo del lote 2. Basándose en estas dos curvas solas, no habría sido fácil aislar la concentración de mhTMC del 0,0075% como el punto de deflexión que va a seleccionarse, pero el uso de las curvas 32 y 40, que muestra mhTMC relativamente puro con al menos las estructuras contaminantes más grandes retiradas, refleja la misma concentración que la concentración que va a seleccionarse.

Las figuras 13 y 14 ilustran estos hallazgos de que las curvas de flujo y rechazo para concentraciones de diversos aditivos 16 útiles normalmente se comportan relativamente bien, es decir, cambian lentamente y de manera suave, desde la concentración de la membrana de control (0%) hasta una concentración a la que la estructura polimérica de la membrana 24 de discriminación puede haberse dañado por la presencia de demasiada cantidad de aditivo 16 durante la polimerización interfacial. Se han investigado los efectos de contaminantes en mhTMC con detalle porque están presentes potencialmente contaminantes de TMC di y trihidrolizado en cualquier polimerización interfacial en la que se usa TMC en la fase 18 orgánica.

Se muestran las curvas 36 y 38 de flujo y rechazo del lote 2 en una serie de concentraciones para ilustrar el hecho de que la tasa de cambio de flujo y crecimiento, es decir, la 2ª derivada de estos valores característicos de membrana, cambia a múltiples concentraciones dentro del intervalo de concentración que puede usarse para fabricar la membrana 10. Las concentraciones usadas para el flujo y rechazo para el lote 1, y el lote 2 filtrado, solamente se muestran en unos pocos puntos a lo largo de las curvas 32, 34 y 40, 42 de flujo y rechazo para ilustrar los cambios relativamente suaves en las tasas de crecimiento y disminución de flujo y rechazo de los aditivos 16 que no son sustanciales y efectuados por los contaminantes. Esta diferencia relativamente drástica es muy útil en la selección de una concentración apropiada para el aditivo 16 para la fabricación comercial de la membrana 10, es decir, la fabricación que producirá características predecibles y capaces de control de la membrana en una amplia variedad de condiciones ambientales que se encuentran en una instalación de fabricación.

En particular, haciendo referencia a las curvas 36 y 38 de flujo y rechazo del lote 2 en la figura 13, una concentración del aditivo 16 para su uso en una tarea habitual para la membrana 10, por ejemplo, para su uso en ósmosis inversa (RO) de agua salobre o salada para producir agua pura o potable tal como se mostró anteriormente, por ejemplo, en las figuras 5 y 6, será normalmente una concentración a la que el flujo es mayor que el flujo de la membrana de control que retiene un rechazo de quizás el 99,5%. Probablemente, se seleccionará una concentración de quizás el 0,0025% que dota a la membrana 10 resultante de características de membrana de 32,6 GFD (55,42 l/m²h) y el 99,45%. En algunos casos, una instalación de fabricación puede elegir una concentración del 0,005% para obtener el beneficio del mayor 35,5 GFD (60,35 l/m²h) aunque el rechazo ligeramente menor del 99,24% podría no cumplir la pureza del agua deseada. Sin embargo, es probable que la selección de cualquiera de estas concentraciones se encuentre con problemas con la repetibilidad y otras limitaciones de fabricación.

Usando las técnicas descritas en el presente documento, concretamente determinando el efecto de contaminación e identificando el punto de deflexión A, a lo largo de la línea 48 axial, el fabricante tendrá la capacidad de seleccionar la concentración del 0,0075% para el aditivo 16, y quizás con la retirada de contaminantes, fabricar la membrana 10 con características de membrana de 33,2 GFD (56,44 l/m²h) y rechazo del 99,56% en una amplia gama de condiciones.

Haciendo referencia ahora a las figuras 16-18 que muestran las membranas para RO según la presente invención, particularmente cuando la materia prima tal como agua 28 salada o la corriente 29 de alimentación de agua dulce contiene cloro, puede desearse añadir una especie de nitrógeno reactiva con halógeno, u otros compuestos sensibles a halógeno para formar halamina, a la membrana 10 TFC híbrida como parte de una capa antiincrustación, tal como la capa 52 de recubrimiento antiincrustación que contiene nitrógeno, y/o dentro de la capa 24 de discriminación como capa o región 52 antiincrustación. El cloro puede actuar como agente bioestático, mientras que la presencia de la especie de nitrógeno reactiva mejora la resistencia de la membrana 10 TFC híbrida al daño por cloro durante operaciones normales de purificación de agua con una materia prima clorada. Además, la presencia de especies de nitrógeno en la membrana 10 TFC híbrida también puede usarse para permitir que la membrana 10 TFC híbrida se recargue con cloro después del uso continuado, para recargar la resistencia de la membrana 10 a la incrustación.

Haciendo referencia ahora en particular a la figura 16, la membrana 10 puede producirse mediante cualquiera de los aspectos descritos en el presente documento, incluyendo combinaciones y/o variaciones de los mismos. Según la

presente invención, la capa 24 de discriminación se fabrica mediante polimerización interfacial sobre una membrana 12 de soporte porosa poniendo en contacto disoluciones orgánicas y acuosas de polímero según se describió anteriormente y tal como se define en las reivindicaciones. Puede provocarse que la polimerización interfacial se produzca en presencia de aditivos 16 de nanopartículas u otros dispersos en las disoluciones de polímero en concentraciones apropiadas.

La membrana 12 de soporte porosa puede incluir aditivos 24, tales como nanopartículas de LTA, incluidos en el líquido de colada. La membrana 12 puede haberse colado sobre el material 20 textil para resistencia mecánica adicional. El material 20 textil puede tener aditivos 22, tales como nanopartículas de LTA, incluidos en el mismo para resistencia mecánica y/o resistencia a la incrustación adicionales. Las nanopartículas 16, 22 y 24 pueden ser nanopartículas iguales o diferentes.

El recubrimiento 52 antiincrustación que contiene nitrógeno puede aplicarse a la superficie de la membrana 10 TFC híbrida, concretamente sobre la cara de corriente de alimentación de la membrana 24 de discriminación, a la que se aplica el agua 29 de alimentación. La corriente 29 de alimentación proporciona disoluciones que van a procesarse, por ejemplo, aguas superficiales, aguas de pozos, aguas salobres, aguas residuales, u otras disoluciones que van a procesarse mediante ósmosis inversa. La capa 52 de recubrimiento puede usarse sola o en combinación con un recubrimiento hidrófilo u otro de membrana, tal como la capa 30 mostrada en la figura 6.

La capa 52 de recubrimiento antiincrustación contiene nitrógeno 17, por ejemplo, en grupos funcionales dentro de la estructura principal polimérica, o adjunta fuera de la estructura principal polimérica, de la capa 52. El nitrógeno 17 es una especie de nitrógeno que reacciona con un halógeno para producir halamina tal como se define en las reivindicaciones. El nitrógeno 17 en la capa 52 antiincrustación estará probablemente en forma de cavidades o dominios independientes especialmente si el aditivo 17 nitrogenado está en forma de una nanopartícula tal como se muestra en la figura 17 como dominios 56 nitrogenados. El aditivo 17 nitrogenado, y/u otros compuestos que reaccionan con halógeno produciendo halaminas pueden añadirse como dominios a la capa 52 de recubrimiento o también aditivos dispersos no limitados a estar en dominios. Las especies 17 de nitrógeno pueden estar en forma de aditivos 16, 25 ó 22 de nanopartículas.

Las especies 17 de nitrógeno también pueden estar ubicadas en dominios 56 nitrogenados, algunos de los cuales se ilustran en la figura 17, y se comentarán con más detalle a continuación. Cuando las especies 17 de nitrógeno están presentes dentro de dominios 52 que contienen nitrógeno, el nitrógeno puede estar presente dentro de un segundo polímero 58 que es una adición a los polímeros que forman la capa 24 de discriminación. Durante el funcionamiento, el agua 29 de alimentación atraviesa la capa 52 de recubrimiento antiincrustación y luego el agua 34 purificada atraviesa la capa 24 de discriminación, la membrana 12 de soporte porosa y la capa 20 de material textil, si está presente.

Puede lograrse la preparación de la capa 52 antiincrustación que contiene nitrógeno en cualquier procedimiento convencional adecuado, de los que se comentan varios a continuación para ilustrar una gama de tales procedimientos. Las especies 17 de nitrógeno pueden estar en forma de dominios o aditivos dispersos en el tipo de la capa 52 antiincrustación añadida a la superficie de la membrana 24, a menudo denominado recubrimiento o capa de recubrimiento, y también puede formarse dentro de la capa 24 de discriminación como especies 62 de nitrógeno, normalmente como dominios.

Por ejemplo, la capa 52 antiincrustación que contiene nitrógeno puede prepararse añadiendo monómeros, oligómeros o polímeros adecuados a la fase 18 orgánica. Estos aditivos pueden o bien ser solubles o bien dispersarse en la fase 18 orgánica. Después de la polimerización interfacial, tales aditivos se encapsulan normalmente dentro de y/o sobre la superficie de la capa 24 de discriminación como capa o recubrimiento 52 antiincrustación, que contiene nitrógeno mostrado sobre la capa 24 de discriminación en las figuras 16, 17 y 19. La figura 18 ilustra una especie de nitrógeno reactiva en forma de dominios de especie de nitrógeno formados dentro de la capa 24 de discriminación. Según la presente invención, la polisulfona sustituida con sulfonamida se deposita sobre la superficie de la capa de discriminación.

Tal como se muestra, por ejemplo, en la figura 17, para aditivos poliméricos, el producto de polimerización resultante puede ser una aleación de nanomaterial compuesto de polímeros 58 que contienen nitrógeno dentro de la capa 24 de discriminación. El polímero adicional de la capa 52 antiincrustación también puede cubrir gran parte o la mayoría de la superficie de la membrana 10 TFC para RO híbrida.

Si se usan oligómeros o monómeros, puede ser útil incluir iniciadores UV o inducidos térmicamente. De este modo, la polimerización de la capa 52 antiincrustación o que contiene nitrógeno puede realizarse en un tiempo controlado después de formarse la capa 24 de discriminación. Puesto que los monómeros pueden atraparse dentro de la capa 24 de discriminación de película delgada de 0", la polimerización puede producir una estructura de red interpenetrante. Es decir, la capa 24 de discriminación también puede contener nitrógeno en una estructura polimérica, tal como polímeros 58 nitrogenados, además del nitrógeno en la estructura de la capa 52 antiincrustación. Por tanto, gran parte o la mayoría de la superficie de la membrana 10 para RO también puede cubrirse por la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno adicional.

Según el método de la presente invención, en el método de depositar una capa 52 que contiene nitrógeno se deposita un polímero prepolimerizado sobre la superficie de la capa 24 de discriminación. Por ejemplo, puede sulfonarse polisulfona con ácido clorosulfónico, luego convertirse con PCl_5 en polisulfona clorosulfonada, que puede hacerse reaccionar con amoníaco o una amina primaria para preparar una polisulfona sustituida con sulfonamida. Según la presente invención, entonces puede disolverse la polisulfona sustituida con sulfonamida en un disolvente que no disuelva el soporte de polisulfona para formar un polímero de colada nitrogenado, y luego colarlo como una película delgada sobre la capa 24 de discriminación de la membrana 10 para RO y secarse para generar la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno.

Alternativamente, este polímero de colada nitrogenado puede dispersarse en un segundo sistema de disolventes de polímero. Por ejemplo, la polisulfona que contiene sulfonamida puede dispersarse en una disolución acuosa de poli(alcohol vinílico). Para proporcionar una buena dispersión, puede ser necesaria sonicación o microfluidización. La disolución acuosa de poli(alcohol vinílico) que incluye la sulfonamida puede colarse entonces sobre la capa 52 de discriminación de la membrana 10 para RO y luego secarse. La membrana 10 resultante tendrá dominios nanoparticulados, algunos de cuales se muestran en la figura 17 como dominios 56 nitrogenados, de la polisulfona que contiene sulfonamida dispersa dentro de una capa 52 de PVA de antiincrustación continua. Cuando están presentes dominios 56 que contienen nitrógeno dentro de una segunda fase para formar la capa 52, es útil controlar el tamaño y la distribución de los dominios 56. En particular, la distancia entre dominios que contienen nitrógeno debe ser menor de 10 micrómetros, más preferiblemente 1 micrómetro, e incluso más preferiblemente menor de 100 nm. Esta distancia garantiza el contacto entre microorganismos depositados y dominios 56 que contienen nitrógeno de modo que se destruyen los microorganismos y se impide la incrustación de la membrana 10 para RO.

En otros casos de referencia según se describe en el presente documento, puede prepararse una capa 56 de recubrimiento muy delgada injertando grupos funcionales adecuados sobre la capa 24 de discriminación. Por ejemplo, puede recubrirse el epóxido 3-glicidil-5,5-dialquilhidantoína sobre la capa 24 de discriminación. La membrana 10 para RO puede contener grupos de amina terminales que pueden reaccionar con el epóxido, u otros grupos electrófilos, para anclar los compuestos de nitrógeno deseados a la superficie de la capa 24 de discriminación. También pueden usarse agentes de injerto nucleófilos que reaccionan con grupos ácido o haluro de ácido residuales sobre la capa 24 de discriminación de la membrana 10 para RO.

En algunos casos, la membrana 10 para RO puede usarse para desalinizar aguas que contienen materiales que tienen una tendencia a acumularse sobre la superficie de la capa 24 de discriminación, disminuyendo la permeabilidad efectiva de la membrana 10 para RO. Estos materiales de incrustación pueden incluir, pero no se limitan a, materia orgánica natural, materiales inorgánicos parcialmente insolubles, tensoactivos orgánicos, limo, material coloidal, especies microbianas incluyendo biopelículas, y materiales orgánicos o bien excretados o bien liberados de especies microbianas tales como proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, metabolitos, y similares. La reducción de la permeabilidad que resulta de la incrustación a menudo es menor para las membranas para RO preparadas según se da a conocer en el presente documento que para las membranas convencionales porque la capa 52 antiincrustación disminuye la cantidad, densidad, viabilidad, grosor y/o naturaleza del material acumulado.

Las propiedades de superficie de la capa 24 de discriminación, tales como hidrofiliidad, carga y rugosidad, a menudo afectan al nivel de esta acumulación o incrustación y cambio de permeabilidad. Generalmente, las membranas para RO con superficies altamente hidrófilas, cargadas negativamente y lisas producen un buen comportamiento de permeabilidad, rechazo e incrustación. La resistencia a la acumulación mejorada para la membrana 10 para RO con la capa 52 antiincrustación puede estar relacionada en parte con la hidrofiliidad aumentada de la capa 52. La hidrofiliidad aumentada puede medirse mediante la medición del ángulo de contacto de equilibrio de una superficie de membrana con una gota de agua destilada a una temperatura controlada.

Puede decirse que la capa 52 de recubrimiento que contiene especies de nitrógeno sirve para dos fines principales. En su primer papel, permite la aplicación a la membrana 10 para RO de aguas que contienen cloro que van a purificarse mediante ósmosis inversa, tales como agua dulce reciclada, salobre o salada u otra corriente de alimentación, haciendo reaccionar el cloro con las especies de nitrógeno o compuestos relacionados en la capa 52 antes de que el cloro pueda alcanzar la capa 24 de discriminación subyacente de la membrana 10 para RO. La capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno en otro papel ralentiza el transporte de cloro hasta la capa 24 de discriminación subyacente de la membrana 10 para RO. La capa 52 antiincrustación también puede ser antimicrobiana para reducir adicionalmente la incrustación de la superficie de la capa 24 de discriminación. La exposición de la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno a cloro conduce a la formación de cloraminas. Cuando los microbios intentan sedimentar sobre una superficie recubierta con cloraminas, reacciones de oxidación normalmente conducen a la muerte de los microbios e impiden de ese modo que los microbios produzcan incrustación en la capa 52 e impiden de ese modo la incrustación de la membrana 10 para RO.

Actuando en uno o ambos de estos dos papeles, la capa antiincrustación o el recubrimiento 52 de superficie permite que la membrana 10 para RO se exponga a cierta cantidad de cloro en el agua que va a purificarse sin degradación del rendimiento de la membrana 10 para RO. Una vez que se expone la membrana 10 para RO a cloro, la capa 52 antiincrustación sigue pudiendo destruir microbios durante un periodo de tiempo posterior. Como resultado, la

membrana 10 para RO, cuando se recubre con la capa 52 que contiene nitrógeno, es sustancialmente antimicrobiana y resistente a la bioincrustación.

5 Pueden usarse generalmente varias especies que contienen nitrógeno para actuar en este papel. Las amidas, imidas, aminas, sulfonamidas, hidantoína (5,5-disustituida), o imidazolidin-4-ona son todos ejemplos de especies que contienen nitrógeno que pueden reaccionar con cloro para formar especies de cloraminas. Según la reivindicación 1, se usa polisulfona sustituida con sulfonamida. Cada una de estas especies tendrá una actividad biocida ligeramente diferente, se requiere un periodo de tiempo antes de la regeneración y facilidad de regeneración. También es importante la resistencia a la degradación de las especies de nitrógeno, particularmente una vez están en forma de cloraminas. Se prefieren por su estabilidad especies sin ningún átomo de hidrógeno en alfa, por ejemplo, cuando R₁ y R₂ en la siguiente estructura no se unen directamente a hidrógeno.

R₁-NCI-R₂

15 Para que funcione adecuadamente, el recubrimiento o la capa 52 antiincrustación tiene preferiblemente un grosor apropiado, preferiblemente carece sustancialmente de defectos, y naturalmente, debe tener la permeabilidad al agua requerida para la tarea de ósmosis inversa tarea en cuestión. La capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno es preferiblemente lo suficientemente gruesa como para que el tiempo de exposición a cloro pueda ser lo suficientemente alto como para permitir una formación sustancial de cloraminas. Durante este tiempo de exposición, la capa 52 más gruesa estabiliza la capa 24 de discriminación de la membrana 10 para RO al proporcionar sitios adicionales para la reacción con cloro, y al ralentizar el transporte de cloro debido a la exclusión y difusión obstaculizada a través de la capa 52 de polímero. La capa 52 de recubrimiento o polímero antiincrustación preferiblemente carece sustancialmente de defectos porque incluso áreas pequeñas sin la capa 52 de recubrimiento permitirán potencialmente que se degraden las características de ósmosis inversa de la capa 24 de discriminación por el cloro. Este tipo de degradación puede conducir a un alto paso de sal a través de la capa 24 de discriminación, que es un menor rechazo de sales, haciendo que la membrana 10 para RO sea menos útil en la retirada de contaminantes en agua de mar u otra corriente 29 de alimentación.

30 La capa 52 de recubrimiento con nitrógeno puede restringir algo el transporte de agua y provocar una reducción de la permeabilidad de la membrana 10 para RO. Esta disminución puede ser una función tanto del grosor de la capa 52 antiincrustación, como de la capacidad de la capa 52 para transportar agua. Para hacer que la capa 52 que contiene nitrógeno sea más permeable al agua, puede hacerse que la capa 52 sea más hidrófila de modo que la capa 52 pueda absorber más agua. Tal como se muestra en la figura 16, los aditivos 17 que pueden ser iguales o diferentes de los aditivos 16, 25 ó 22, tales como nanopartículas especialmente zeolita LTA y/o aditivos, también pueden añadirse a la capa 52 de polímero antiincrustación para aumentar la permeabilidad al agua de la capa 52 y, por tanto, aumentar la permeabilidad al agua de la membrana 10 para RO. Los aumentos de la permeabilidad de la capa 52 que contiene nitrógeno permite que se usen recubrimientos más gruesos de la capa 52 sobre la membrana 10 para RO sin sacrificar las características de flujo.

40 La actividad antimicrobiana de la capa 52 disminuirá probablemente a medida que se reduzca la concentración de cloramina con el tiempo y la exposición a diversos productos químicos. Sin embargo, puede regenerarse la actividad antimicrobiana de la capa 52 mediante la exposición a una disolución que contiene cloro. La técnica que va a describirse inmediatamente a continuación, para recargar la concentración de cloro de la capa 52, también puede usarse para cargar la capa 52 con cloro por primera vez, por ejemplo, cuando el agua que va a purificarse es agua dulce con agentes de incrustación pero no con cloro.

50 Se usa preferiblemente una disolución de iones hipoclorito para cargar y/o recargar la capa 52. Este ion es eficaz en la generación de especies de cloraminas en la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno mientras que también se rechaza bien mediante la capa de recubrimiento 30 para proteger la capa 24 de discriminación y, por tanto, la membrana 10 para RO, frente a la degradación. También son útiles para procedimientos de generación y regeneración el cloro, ácido hipocloroso, dióxido de cloro, cloraminas, y compuestos orgánicos que contienen cloro tales como cloramina T. En algunos casos, el uso de cloro puede reemplazarse por bromo u otros haluros. Esto genera bromaminas sobre la superficie de la capa 52 antiincrustación que también son antimicrobianas. Puede generarse fácilmente una disolución de hipobromito añadiendo lejía a una disolución de bromuro de sodio.

55 Para minimizar la necesidad de productos químicos *in situ*, también puede generarse cloro *in situ* electroquímicamente a partir de una disolución concentrada de NaCl.

60 Para programar una regeneración, puede determinarse una frecuencia de regeneración apropiada midiendo el contenido de cloro de la capa 52 antiincrustación. Esto puede realizarse para un recubrimiento de superficie que contiene nitrógeno particular en un ensayo de laboratorio, por ejemplo, usando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para medir la concentración de cloro en la capa 52 en función del tiempo de ejecución.

65 Para desarrollar un programa de regeneración más exacto y/o más útil, también puede ponerse una pequeña muestra de la membrana 10 para RO en una celda de prueba en paralelo a todo el sistema. Esta muestra se ejecutará con la misma alimentación y el mismo tiempo, y de modo que la medición del contenido de cloro coincidirá

muy estrechamente con la del sistema de mayor tamaño. Un método incluso más preferido de determinación de la frecuencia de regeneración será colocar una ID de radiofrecuencia pasiva (RFID) u otro sensor 54 diseñado para medir el potencial de oxidación-reducción (ORP, *oxidation reduction potential*) o bien sobre, o bien en o bien bajo la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno. El sensor 54 puede colocarse sobre la capa 24 o la capa 52 en cualquier punto después de la colada de la capa 52 de recubrimiento, por ejemplo, durante la construcción de la membrana 10 para RO. Por ejemplo, el sensor 54 puede colocarse sobre la capa 24 de discriminación antes de depositarse la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno sobre la misma. Si el sensor 54 está bajo o en la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno, el sensor 54 también puede usarse para determinar durante cuánto tiempo debe aplicarse la etapa de regeneración al observar cuándo ha comenzado a penetrar el cloro a través de la capa 52 de recubrimiento.

En cualquier ubicación, puede usarse un sensor 54 remoto para proporcionar una señal a partir de la que puede medirse el ORP. Cuando la superficie de la capa 52 contiene cloro, que se detecta mediante el sensor 54 remoto como un entorno oxidante. Cuando se reduce el nivel de cloro, también se reduce la señal de ORP, indicando que puede ser necesaria una regeneración con cloro.

Haciendo referencia ahora a la figura 18, se muestra una interpretación funcional de la capa 52 antiincrustación formada dentro de la capa 24 de discriminación, como la capa 52 con especies 62 de nitrógeno que forma cloraminas 66 en la cara aguas arriba de la membrana 24 de discriminación.

Haciendo referencia ahora a la figura 19, sin pretender limitarse mediante estas hipótesis, se muestra una operación funcional para las características protectoras y antiincrustación de la capa 52 antiincrustación situada sobre la capa 24 de discriminación de la membrana 62 TFC híbrida. Las capas se muestran separadas por facilidad de descripción. La capa 24 de discriminación puede formarse sobre la membrana 12 de soporte respaldada por el material 20 textil mediante polimerización interfacial tal como se comentó anteriormente. Pueden estar presentes aditivos 16 de nanopartículas u otros durante la polimerización interfacial pero normalmente sólo están presentes nanopartículas después de la fabricación.

La cara aguas arriba o de corriente de alimentación de la capa 52 antiincrustación, formada sobre la capa 24 de discriminación, puede usarse con materia prima clorada o no clorada e incluye una pluralidad de áreas 62 de liberación de nitrógeno, es decir, áreas que incluyen una especie de nitrógeno reactiva con halógeno que forma halaminas. Cuando se aplica cloro (Cl) 64 a la cara de corriente de alimentación de la capa 52 de recubrimiento antiincrustación, se forman cloraminas 66, normalmente de manera adyacente a la cara de corriente de alimentación de la capa 52 porque es donde el cloro entra en contacto por primera vez con el nitrógeno. Después de que la superficie de la capa 52 haya tenido suficiente contacto con el cloro, la superficie se cubre mediante las cloraminas 66 de modo que no puede penetrar cloro 67 adicional en la superficie de la capa 52 tal como se sugiere a la izquierda de la figura.

Cuando un incrustante de potencial biológico, tal como bacterias 68, intenta producir incrustación en la superficie de la capa 52, se produce una reacción de oxidación que destruye las bacterias, sugerido por las bacterias 70 muertas en la parte superior derecha de la figura que libera cloro 72 dejando nitrógeno en lugar de la cloramina que se sacrificó. Cuando se pierde un número suficiente de cloraminas, puede recargarse la capa antiincrustación con cloro para revitalizar su característica antiincrustación.

Antes de la recarga, si penetra cloro en la capa 52, se encontrará con parte del nitrógeno reactivo en exceso dentro de la capa 52 y se convertirá en una cloramina. Aunque los incrustantes de superficie no se encontrarán con cloramina dentro de la capa 52, la formación de la cloramina atrapa el cloro, impidiendo su penetración adicional hacia la cara de corriente de alimentación de la membrana 24 de discriminación donde dañaría químicamente esa membrana. Además, las cloraminas en la capa 52 pueden estar en equilibrio con una pequeña cantidad de cloro que puede servir para que actúe como depósito para permitir que se regenere la superficie desde dentro de la capa 52.

C.5 Teorías

Sin pretender restringirse a estas presentes hipótesis, se cree que las membranas híbridas descritas logran un mejor rendimiento de membrana debido a los efectos diferentes o acumulativos del aditivo relativamente insoluble, que permanece normalmente en la membrana 24 de discriminación y el uno o más de otros aditivos 16 que no pueden hacerlo.

Se cree que la introducción adicional de uno o más aditivo(s) 16 adecuado(s) en la polimerización interfacial de la fase 14 acuosa y la fase 18 orgánica puede tener el efecto de alterar la matriz polimérica de la membrana 24 de discriminación formada de esa manera de modo que puede lograrse una mejora de flujo sustancial en comparación con el flujo de una membrana de control producida del mismo modo pero sin la introducción de tal(es) aditivo(s) 16 a la misma.

El uso de aditivos insolubles, tales como materiales nanoestructurados, por ejemplo, aditivos 16 de nanopartículas o nanotubos, parece aumentar el rendimiento de flujo de membrana, quizás al modificar, interferir en y/o incluirse

dentro de la matriz polimérica que se forma, y la introducción de otros aditivos 16, quizás más solubles, parece aumentar adicionalmente el rendimiento de flujo también al interferir en y/o modificar de otro modo la matriz polimérica que se forma. También se cree que los aditivos nanoestructurados insolubles, tales como nanopartículas o nanotubos, son responsables principalmente de la resistencia a la incrustación aumentada porque al menos queda una concentración detectable de las nanopartículas en la membrana 10 después de la fabricación mientras que hay niveles detectables de muchos, si no de todos.

La inclusión de al menos cierta cantidad de TMC mono o dihidrolizado en la fase 18 orgánica puede permitir un flujo de membrana aumentado, quizás a costa de la pérdida de cierto control del procedimiento de fabricación a menos que se filtre.

Se cree que los aditivos 16 ayudan, sirven de plantilla o alteran de otro modo la formación de la matriz polimérica durante la polimerización interfacial para lograr las características de rendimiento de membrana deseadas. Algunos aditivos 16, tales como nanopartículas y nanotubos son materiales relativamente insolubles y pueden alterar la estructura de la matriz polimérica mediante interferencia física, quizás ya que la matriz polimérica se forma alrededor de tales materiales insolubles para incorporarlos en la matriz. Esta incorporación puede conducir a trayectorias de flujo adicionales o bien a través de o bien alrededor de materiales nanoestructurados o aditivos 16 de nanopartículas que conducen a un flujo aumentado, o mediante otros mecanismos aumentan la capacidad de la película de matriz polimérica resultante para que permee agua y retener o rechazar solutos. Para nanopartículas que incorporan trayectorias de flujo adicionales, el diámetro de tales trayectorias de flujo debe mantenerse de un tamaño apropiado para rechazar impurezas deseadas. El impacto sobre la estructura polimérica de los aditivos 16 incorporados puede producirse en el área de hasta 10 nm, 1 micrómetro, e incluso de hasta 100 micrómetros desde un aditivo 16 de nanopartículas particular. De tal modo, pueden obtenerse aumentos espectaculares del flujo mediante relativamente pocos aditivos 16 de nanopartículas incorporados.

Haciendo referencia ahora a las figuras 8 y 9, en algunos casos, pueden estar ubicados algunos aditivos 16 tales como nanopartículas relativamente insolubles en la interfase entre la membrana 12 de soporte y la película polimérica delgada de la capa 24 de discriminación ya estén incluidos o no en la capa 24 de discriminación. En esta ubicación en la superficie de membrana 12, aditivos 16 tales como nanopartículas relativamente insolubles, pueden reducir la resistencia de flujo mediante la creación de canales y trayectorias de flujo entre la capa 12 de discriminación y los poros microporosos en la superficie de la membrana 12 de soporte. Debido a la densidad relativamente baja de poros en la superficie de la membrana 12 de soporte microporosa, la reducción de la resistencia en esta ubicación puede aumentar la permeabilidad de membrana de la membrana 10 para RO al tiempo que se mantienen las características de rechazo.

Además, el uso de aditivos 16 que pueden detectarse en la membrana 24 después de la fabricación puede potenciar la resistencia a la incrustación. Estos aditivos 16 relativamente insolubles pueden ser útiles al alterar características de superficie de la membrana 24 de discriminación resultante, por ejemplo, para hacer que la membrana 24 sea más hidrófila que una membrana de control correspondiente producida sin tales aditivos 16. Esta hidrofiliidad puede aumentarse adicionalmente mediante la adición de la capa 30 de polímero hidrófilo mostrada en la figura 6, por ejemplo, formada por una capa polimerizada de poli(alcohol vinílico) sobre la superficie de la membrana 24.

Con respecto a las figuras 13-14 y el comentario relacionado anterior, se cree que el área a la izquierda de la concentración identificada como punto de deflexión A, puede ser el intervalo de concentraciones en el que aditivo(s) 16 dado(s) a conocer en el presente documento fomentan un flujo aumentado mientras que algunos contaminantes restantes, tales como TMC hidrolizado, en la medida en que efectúan la formación o estructura de la membrana 24 de discriminación sometida a polimerización interfacial, pueden servir para aumentar más o menos el flujo sin reducir sustancialmente el rechazo. Esta área puede denominarse una zona "de flujo mejorado con contaminantes". A concentraciones aumentadas después del punto de deflexión A, el efecto de tales contaminantes, si los hay, puede tener un efecto menos beneficioso sobre flujo pero empezar a ser más perjudicial para las características de rechazo de la membrana 10 y denominarse una zona "de rechazo reducido con contaminantes". A medida que continúa aumentando el impacto de los contaminantes con una concentración creciente de aditivo(s) 16, puede alcanzarse un nivel de concentración, mostrado en la figura 13 como punto de deflexión B a la concentración ajustada del 0,02125% y a lo largo de las curvas 36, 38 de flujo y rechazo para el aditivo 16 de lote 2 filtrado a la concentración de aproximadamente el 0,0115% a la que tales contaminantes aumentan el paso tanto de agua pura como de materiales que van a rechazarse, lo que indica daño u otro perjuicio para la membrana 24.

Cuando se usa el aditivo 16 de mhTMC, en particular en la fase 18 orgánica, el mhTMC puede reaccionar, por ejemplo con metafenilendiamina, durante la polimerización interfacial para aumentar la hidrofiliidad de la capa 24 de discriminación polimérica resultante. Se cree que mhTMC 16 puede reaccionar con el monómero nucleófilo polifuncional y puede incorporarse junto con haluro de acilo polifuncional no hidrolizado. O bien durante la polimerización interfacial, o bien una vez que se forma la matriz polimérica, el grupo ácido hidrolizado presente en este reactante puede interactuar con residuos de amina terminales en el reactante de amina polifuncional formando reticulaciones iónicas. Tales reticulaciones iónicas pueden aumentar la hidrofiliidad de la matriz polimérica con relación a una matriz polimérica que contiene reticulaciones de amida exclusivamente y, por tanto, fomentan un flujo y una captación de agua aumentados. Al mismo tiempo, puede mantenerse el rechazo en virtud de

las interacciones electrostáticas entre el grupo con carga, que se estabiliza con relación a interacciones electrostáticas normales, mediante la rigidez de la estructura principal aromática reticulada que mantiene los dos centros con carga próximos entre sí. La reticulación iónica también puede permitir una ligera expansión de la matriz con relación a un enlace covalente que aumenta la captación de agua.

5 Las siguientes tablas de experimentos se refieren a la fabricación de una capa (24) de discriminación mediante polimerización interfacial sobre una membrana (12) de soporte porosa.

10 Los experimentos, que no mencionan la formación de la capa (52) antiincrustación según la reivindicación 1 (es decir, la deposición de polisulfona sustituida con sulfonamida sobre la superficie de la capa (24) de discriminación) son ejemplos comparativos.

Sección D: tablas de ejemplos (referencia)

15 D.1 Tablas

Tabla 1: Membrana TFC mejorada (control) sin aditivos

N.º de ej.	MPD	TMC	Razón	Fase 14 acuosa Fase 16 acuosa	Fase 18 orgánica Aditivo 16	% de imp.	FLUJO GFD (l/m ² /h)	Rec.
1	4%	0,30%	13,3				22,6 38,42	99,68%

20 Tabla 2: Membranas híbridas

N.º de ej.	MPD	TMC	Razón	Fase 14 acuosa Fase 16 acuosa	Fase 18 orgánica Aditivo 16	% de imp.	FLUJO GFD (l/m ² /h)	Rec.
2	2,75%	0,09%	30,6	0,05% de LTA Al 35,9 ppm			31,1 52,87	99,48%
3	2,75%	0,09%	30,6	0,1% de LTA Al 41 ppm			32 54,4	97,29%
4	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA Al 35,9		16%	26,2 44,54	99,17%
5	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,02% de Be(acac) ₂	8%	24,3 41,31	99,50%
6	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,024% de Li(acac)	4%	23,5 39,95	99,63%
7	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,029% de Na(acac)	-1%	22,4 38,08	99,52%
8	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,03% de Cu(acac) ₂	9%	24,6 41,82	99,39%
9	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,03% de Sn(terc-butyl) ₂ Cl ₂	5%	23,8 40,46	99,54%
10	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,03% de fosfato de tributilo	19%	26,9 45,73	99,60%
11	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,03% de trifetilfosfina	85%	41,7 70,89	99,27%
12	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,03% de Zn(acac) ₂	4%	23,4 39,78	99,58%
13	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,034% de K(acac)	6%	24,0 40,8	99,66%
14	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,038% de Mo ₂ (acac) ₂	2%	23,0 39,1	99,51%
15	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Al(acac) ₃	56%	35,3 60,01	99,44%
16	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Al(acac) ₃	41%	31,8 54,06	99,51%
17	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Cd(acac) ₂	1%	22,9 38,93	99,58%
18	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Co(acac) ₃	12%	25,2 42,84	99,50%
19	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Cr(acac) ₃	23%	27,8 47,26	99,60%
20	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Cu(F ₃ acac) ₂	41%	32,0	99,24%

ES 2 715 823 T3

							54,4	
21	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Fe(acac) ₃	31%	29,7 50,49	99,57%
22	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Pd(acac) ₂	4%	23,5 39,95	99,55%
23	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,04% de Sn(acac) ₂ Cl ₂	8%	24,5 41,65	99,61%
24	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,05% de In(acac) ₃	16%	26,3 44,71	99,37%
25	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,05% de Ru(acac) ₃	24%	28,0 47,6	99,65%
26	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,05% de Sn(butil) ₂ (acac) ₂	71%	38,7 65,79	99,87%
27	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,05% de V(acac) ₃	26%	28,4 48,28	99,54%
28	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,058% de Sr(F ₆ acac) ₂	63%	36,8 62,56	99,57%
29	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,06% de Zn(F ₆ acac) ₂	16%	26,3 44,71	99,61%
30	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,06% de Er(acac) ₃	9%	24,6 41,82	99,53%
31	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,06% de Yb(acac) ₃	-4%	21,8 37,06	99,50%
32	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,06% de Sr(F ₆ acac) ₄ 0,02% de lote 2 de mhTMC	88%	42,4 72,08	99,16%
33	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,07% de Hf(acac) ₄	3%	23,3 39,61	99,44%
34	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,087% de Ni(acac) ₂	-4%	21,8 37,06	99,53%
35	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,09% de Ca(F ₆ acac) ₂	1%	22,9 38,93	99,53%
36	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,09% de Pr(F ₆ acac) ₃	91%	43,3 73,61	99,38%
37	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,09% de Ca(F ₆ acac) ₂ 0,02% de lote 2 de mhTMC	69%	38,1 64,77	99,31%
38	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,092% de Mn(acac) ₃	21%	27,4 46,58	99,43%
39	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,093% de Mn(acac) ₂	6%	24,0 40,8	99,61%
40	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,1% de Zr(acac) ₄	11%	25,0 42,5	99,51%
41	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,107% de Dy(acac) ₃	-9%	20,6 35,06	99,46%
42	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,111% de Sm(acac) ₃	2%	23,0 39,1	99,60%
43	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,113% de Tb(acac) ₃	-4%	21,6 36,72	99,51%
44	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,139% de Nd(F ₆ acac) ₃	2%	23,1 39,27	99,35%
45	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,172% de Y(F ₆ acac) ₃	8%	24,4 41,48	97,28%
46	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA	0,44% de Mg(F ₆ acac) ₂	27%	28,7 48,79	99,71%
47	5%	0,40%	12,5	0,1% de LTA	0,08% de Al(acac) ₃		35,5 60,35	99,13%
48	4%	0,30%	13,3	0,1% de LTA	0,08% de Al(acac) ₃	63%	36,8 62,56	98,81%
49	3%	0,20%	15,0	0,1% de LTA	0,08% de Al(acac) ₃		48,6 82,62	98,37%
50	3%	0,40%	7,5	0,1% de LTA	0,08% de Al(acac) ₃		44,9 76,33	98,69%
51	4%	0,30%	13,3	0,1% de LTA	0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂	87%	42,3	98,44%

ES 2 715 823 T3

							71,91	
52	3%	0,20%	15,0	0,1% de LTA	0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂		40,7 69,19	99,20%
53	3%	0,40%	7,5	0,1% de LTA	0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂		39,3 61,71	99,12%
54	5%	0,20%	25,0	0,1% de LTA	0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂		40,3 68,51	99,41%
55	5%	0,40%	12,5	0,1% de LTA	0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂		31,3 53,21	99,27%
56	4%	0,30%	13,3	0,01% de LTA 0,1% de Sr(F ₆ acac) ₂		36%	30 51	99,64
57	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA Al 0,1 ppm		9%	22,5 38,25	99,62
58	4%	0,30%	13,3	0,1% de LTA Al 41 ppm		40%	24,8 42,16	98,9
59	3,2%	0,30%	10,67	0,1% de LTA Al 41 ppm		79%	34,05 57,885	97,5
60	4%	0,30%	13,3	21 UNT de LTA Al ? ppm		52%	26,9 45,73	98,8
61	4%	0,30%	13,3	0,2% de LTA 0,05 de Sr(F ₆ acac) ₂	0,06% de Sr(F ₆ acac) ₂	60%	35,12 59,704	99,64
62	4%	0,30%	13,3	0,5% de LTA 0,05% de Sr(F ₆ acac) ₂	0,06% de Sr(F ₆ acac) ₂	57%	34,64 58,888	99,61
63	4%	0,30%	13,3		0,05% de LTA Al ppm		22,6 38,42	98,77%
64	2,75%	0,09%	30,6		0,05% de LTA Al ppm		30,1 51,17	99,56%
65	2,75%	0,09%	30,6		0,1% de LTA Al ppm		28,5 48,45	99,62%
66	4%	0,30%	13,3		0,05% de LTA 0,02% de lote 2 de mhTMC	14%	25,8 43,86	99,63%
67	4%	0,30%	13,3		0,05% de LTA 0,04% de Al(acac) ₃	48%	33,4 56,78	99,54%
68	4%	0,30%	13,3		0,05% de LTA 0,09% de Ca(F ₆ acac) ₃	52%	34,4 58,48	99,02%
69	4%	0,30%	13,3		0,1% de LTA 0,08% de Al(acac) ₃	67%	37,7 64,09	99,32%
70	3%	0,20%	15,0		0,1% de LTA 0,08% de Al(acac) ₃		40,1 68,17	99,22%
71	3%	0,40%	7,5		0,1% de LTA 0,08% de Al(acac) ₃		41,6 70,72	98,61%
72	5%	0,40%	12,5		0,1% de LTA 0,08% de Al(acac) ₃		29,3 49,81	99,32%
73	4%	0,30%	13,3		0,1% de LTA 0,08% de Ga(acac) ₃	50%	33,8 57,46	99,54%
74	4%	0,30%	13,3		0,1% de LTA 0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂	77%	40 68	98,63%
75	3%	0,40%	7,5		0,1% de LTA 0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂		29,5 50,15	98,61%
76	5%	0,40%	12,5		0,1% de LTA 0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂		30,3 51,51	99,15%
77	4%	0,30%	13,3	0,05% de BETA	0,058% de Sr(F ₆ acac) ₂	33%	30 51	99,61%
78	4%	0,30%	13,3	0,05% de FAU	0,058% de Sr(F ₆ acac) ₂	47%	33,2 56,44	99,42%
79	4%	0,30%	13,3		0,05% de NANOTUBO 0,04% de Ga(acac) ₃	39%	31,5 53,55	99,62%
80	4%	0,30%	13,3		0,05% de NANOTUBO 0,058% de Sr(F ₆ acac) ₂	72%	38,76 65,892	98,83%

ES 2 715 823 T3

81	4%	0,30%	13,3		0,05% de NANOTUBO 0,06% de mhTMC	62%	36,5 62,05	97,37%
82	4%	0,30%	13,3		0,05% de CuMOF 0,058% de Sr(F ₆ acac) ₂	51%	34,2 58,14	99,53%
83	4%	0,30%	13,3	0,05% de SiO ₂	0,058% de Sr(F ₆ acac) ₂	62%	36,6 62,22	98,66%

Tabla 3: Membranas TFC con aditivos nanoestructurados (referencia)

N.º de ej.	MPD	TMC	Razón	Fase 14 acuosa Fase 16 acuosa	Fase 18 orgánica Aditivo 16	% de imp.	FLUJO GFD (l/m ² /h)	Rec.
84	4%	0,30%	13,3	0,05% de LTA Al 0,1% ppm		9%	22,5 38,25	99,62
85	4%	0,30%	13,3	0,1% de LTA Al 41 ppm		40%	24,8 42,16	98,9
86	3,2%	0,30%	10,67	0,1% de LTA Al 41 ppm		79%	34,05 57,885	97,5
87	4%	0,30%	13,3	21 UNT de LTA Al ? ppm		52%	26,9 45,73	98,8
88	4%	0,30%	13,3	0,05% de BETA		0%	22,7 38,59	99,51%
89	4%	0,30%	13,3	0,05% de SiO ₂		-1%	22,3 37,91	99,57%
90	4%	0,30%	13,3		0,05% de CuMOF	8%	24,3 41,31	99,71%
91	4%	0,30%	13,3		0,1% de NANOTUBO	26%	28,5 48,45	99,64%

5 Tabla 4: Membranas TFC sin aditivos nanoestructurados (referencia)

N.º de ej.	MPD	TMC	Razón	Fase 14 acuosa Fase 16 acuosa	Fase 18 orgánica Aditivo 16	% de imp.	FLUJO GFD (l/m ² /h)	Rec.
92	4%	0,30%	13,3		0,013% de Hf(acac) ₄	12%	25,4 43,18	99,55%
93	4%	0,30%	13,3		0,024% de Li(acac)	-1%	22,3 37,91	99,54%
94	4%	0,30%	13,3		0,029% de Na(acac)	11%	25 42,5	99,44%
95	4%	0,30%	13,3		0,034% de K(acac)	0%	22,6 38,42	99,44%
96	4%	0,30%	13,3		0,04% de Al(acac) ₃	34%	30,2 51,34	99,38%
97	4%	0,30%	13,3		0,048% de Be(acac) ₂	29%	29,2 49,64	99,49%
98	6%	0,20%	30,0		0,05% de Al(acac) ₃	55%	37,6 63,92	98,73%
99	6%	0,30%	20,0		0,05% de Ga(acac) ₃	43%	34,8 59,16	98,43%
100	6%	0,30%	20,0		0,05% de Fe(acac) ₃	41%	34,2 58,14	99,47%
101	6%	0,30%	20,0		0,08% de Cr(acac) ₃	13%	27,5 46,75	98,21%
102	6%	0,30%	20,0		0,06% de fosfato de tributilo	24%	30,1 50,17	99,51%
103	4%	0,30%	20,0		0,06% de trifenilfosfina	32%	32 54,4	97,45%
104	4%	0,30%	13,3		0,058% de Sr(F ₆ acac) ₂	31%	29,7 50,49	99,57%
105	4%	0,30%	13,3		0,06% de Cu(acac) ₂	19%	26,8 45,56	99,48%
106	2,5%	0,09%	27,78		0,062% de	10%		99,32%

ES 2 715 823 T3

					fosfato de tributilo			
107	2,5%	0,30%	8,33		0,062% de fosfato de tributilo	48%		99,19%
108	2,5%	0,50%	5,00		0,062% de fosfato de tributilo	85%		98,92%
109	4%	0,09%	44,44		0,062% de fosfato de tributilo	28%		91,64%
110	4%	0,30%	13,33		0,062% de fosfato de tributilo	44%		99,37%
111	4%	0,50%	8,00		0,062% de fosfato de tributilo	44%		99,00%
112	4%	0,30%	13,3		0,065% de Sn(<i>terc</i> -butil) ₂ Cl ₂	17%	26,5 45,05	99,07%
113	4%	0,30%	13,3		0,062% de fosfato de tributilo		31,8 54,06	99,37%
114	4%	0,30%	13,3		0,065% de Zn(acac) ₂	4%	23,6 40,12	99,48%
115	4%	0,30%	13,3		0,072% de Cd(acac) ₂	15%	26 44,2	99,70%
116	4%	0,30%	13,3		0,075% de Gd(acac) ₃	89%	43 73,1	98,7%
117	4%	0,30%	13,3		0,076% de MoO ₂ (acac) ₂	31%	29,5 50,15	99,53%
118	4%	0,30%	13,3		0,077% de Pd(acac) ₂	15%	25,9 44,03	99,66%
119	4%	0,30%	13,3		0,08% de Ga(acac) ₃		32 54,4	99,64%
120	2,5%	0,10%	25,00		0,08% de Ga(acac) ₃	20%		99,00%
121	2,5%	0,20%	12,50		0,08% de Ga(acac) ₃	31%		99,11%
122	2,5%	0,30%	8,33		0,08% de Ga(acac) ₃	42%		99,48%
123	2,5%	0,40%	6,25		0,08% de Ga(acac) ₃	34%		99,32%
124	2,5%	0,50%	5,00		0,08% de Ga(acac) ₃	23%		99,22%
125	4%	0,10%	40,00		0,08% de Ga(acac) ₃	29%		24,05%
126	4%	0,20%	20,00		0,08% de Ga(acac) ₃	34%		99,37%
127	4%	0,30%	13,33		0,08% de Ga(acac) ₃	28%		99,64%
128	4%	0,40%	10,00		0,08% de Ga(acac) ₃	42%		99,50%
129	4%	0,50%	8,00		0,08% de Ga(acac) ₃	57%		99,55%
130	4%	0,30%	13,3		0,084% de Fe(acac) ₃	90%	42,9 72,93	99,70%
131	4%	0,30%	13,3		0,085% de Cu(F ₃ acac) ₃	83%	41,3 70,21	98,98%
132	4%	0,30%	13,3		0,086% de Co(acac) ₃	47%	33,2 56,44	99,62%
133	4%	0,30%	13,3		0,086% de Cr(acac) ₃	37%	31 52,7	99,64%
134	4%	0,30%	13,3		0,086% de Sn(acac) ₂ Cl ₂	27%	28,8 48,96	99,46%
135	4%	0,30%	13,3		0,09% de Ca(F ₆ acac) ₂	10%	24,8 42,16	99,63%
136	4%	0,30%	13,3		0,092% de Ru(acac) ₃	23%	27,8 47,26	99,72%
137	3,2%	0,17%	18,82		0,1% de Al(acac) ₃	76%		98,33%
138	3,2%	0,30%	13,3		0,1% de Al(acac) ₃	80%		98,86%
139	4%	0,17%	23,53		0,1% de Al(acac) ₃	29%		95,23%

ES 2 715 823 T3

140	4%	0,30%	13,33		0,1% de Al(acac) ₃		31 52,7	99,05%
141	4%	0,30%	13,33		0,1% de In(acac) ₃	38%	31,2 53,04	99,30%
142	4%	0,30%	13,3		0,1% de Sn(butil) ₂ (acac) ₂	117%	49,1 83,47	97,81%
143	4%	0,30%	13,3		0,11% de Ca(acac) ₂	23%	27,9 47,43	99,58%
144	4%	0,30%	13,3		0,11% de Er(acac) ₃	5%	23,7 40,29	99,62%
145	4%	0,30%	13,3		0,11% de Yb(acac) ₃	9%	24,6 41,82	99,52%
146	2,5%	0,09%	27,78		0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂	1%		99,25%
147	2,5%	0,30%	8,33		0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂	53%		99,21%
148	2,5%	0,50%	5,00		0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂	46%		99,11%
149	4%	0,09%	44,44		0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂	13%		23,38%
150	4%	0,30%	13,33		0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂	46%		99,38%
151	4%	0,50%	8,00		0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂	34%		99,11%
152	4%	0,30%	13,3		0,116% de Sr(F ₆ acac) ₂		32,2 54,74	99,38%
153	4%	0,30%	13,3		0,12% de Zn(F ₆ acac) ₂	44%	32,6 55,42	99,63%
154	4%	0,30%	13,3		0,13% de Nd(F ₆ acac) ₃	11%	25 42,5	99,60%
155	4%	0,30%	13,3		0,13% de Pr(F ₆ acac) ₃	46%	33 56,1	99,28%
156	3,2%	0,17%	18,82		0,2% de Al(acac) ₃ con enjuague con carbonato de sodio	22%	27,6 46,92	99,13%
157	3,2%	0,17%	18,82		0,2% de Al(acac) ₃ con sonicación	57%	27,7 47,09	99,2%
158	3,2%	0,17%	18,82		0,2% de Al(acac) ₃ con agitación	20%	21,2 36,04	99,5%
159	4%	0,30%	13,3		0,2% de Al(acac) ₃	104%	20,2 34,34	99,7%
160	3,2%	0,17%	18,82		0,3% de AlCl ₃	15%	16,1 27,37	99,6%
161	3,2%	0,17%	18,82		0,5% de aluminato de sodio	53%	30,6 52,02	96,77%
162	3,2%	0,17%	18,82		0,5% de aluminato de sodio	45%	26,3 44,71	98,3%
163	3,2%	0,17%	18,82		0,5% de aluminato de sodio	42%	25,9 44,03	98,8%
164	3,2%	0,17%	18,82		0,5% de aluminato de sodio	81%	33,2 56,44	96,32%
165	3,2%	0,17%	18,82		0,5% de aluminato de sodio	12%	20,5 34,85	98,75%
166	5%	0,30%	13,3		0,1% de Al(acac) ₃	60%	25,5 43,35	99,35%
167	4%	0,30%	13,3		0,44% de Mg(F ₆ acac) ₂	24%	28,0 47,6	99,6%

Tabla 5: Aditivo de mhTMC en membranas TFC

N.º de ej.	MPD	TMC	Razón	Fase 14 acuosa Fase 16 acuosa	Fase 18 orgánica Aditivo 16	% de imp.	FLUJO GFD (l/m ² /h)	Rec.
Membrana de control para el lote 1								
168	4%	0,30%	13,3		0% de lote 1 de mhTMC		24 40,8	99,70%
169	4%	0,30%	13,3		0,0094% de lote 1 de mhTMC	34%	32,1 54,57	99,60%
170	4%	0,30%	13,3		0,028% de lote 1 de mhTMC	16%	39,7 67,49	98,60%
171	4%	0,30%	13,3		0,031% de lote 1 de mhTMC	21%	45,1 76,67	96,20%
Membrana de control para el lote 2								
172	4%	0,30%	13,3		0% de lote 2 de mhTMC		17,2 29,24	99,62%
173	4%	0,30%	13,3		0,005% de lote 2 de mhTMC	19%	20,5 34,85	99,54%
174	4%	0,30%	13,3		0,01% de lote 2 de mhTMC	50%	25,8 43,86	99,45%
175	4%	0,30%	13,3		0,02% de lote 2 de mhTMC	72%	29,5 50,15	99,24%
176	4%	0,30%	13,3		0,03% de lote 2 de mhTMC	72%	29,6 50,32	99,05%
177	4%	0,30%	13,3		0,04% de lote 2 de mhTMC	79%	30,8 52,36	98,18%
178	4%	0,30%	13,3		0,05% de lote 2 de mhTMC	81%	31,1 52,87	97,69%
179	4%	0,30%	13,3		0,06% de lote 2 de mhTMC	81%	31,2 53,04	96,07%
180	4%	0,30%	13,3		0,1% de lote 2 de mhTMC	117%	37,4 63,58	92,25%
Después de filtración								
181	4%	0,30%	13,3		0,03% de lote 2 de mhTMC	53%	26,4 44,88	99,56%
182	4%	0,30%	13,3		0,06% de lote 2 de mhTMC	84%	31,9 54,23	99,1%

Tabla 6: PRUEBAS DE INCRUSTACIÓN

N.º de ej.	MPD	TMC	Razón	Fase 14 acuosa Fase 16 acuosa	Fase 18 orgánica Aditivo 16	Flujo a 1 h GFD (l/m ² /h)	Flujo a 47 h GFD (l/m ² /h)	REC.
183	4%	0,30%	13,3		0,08% de Ga(acac) ₃	30,8 52,36	20,9 35,53	99,53%
184	4%	0,30%	13,3		0,1% de LTA	22,5 38,25	22,5 38,25	98,50%
185	4%	0,30%	13,3		0,1% de LTA 0,08% de Ga(acac) ₃	31,9 54,23	27,3 46,41	99,42%

D.2 Procedimientos de preparación

A. Procedimientos generales

El procedimiento general para la preparación de una membrana de prueba de celda plana, usando las concentraciones mostradas en las tablas, fue preparar las fases acuosa y orgánica, añadir los aditivos deseados a una o ambas de estas fases, aplicar la fase acuosa a un soporte de membrana de polisulfona húmedo sobre una placa de vidrio y luego aplicar la fase orgánica a la fase acuosa sobre el soporte de membrana según se describe con más detalle inmediatamente a continuación. Se produjeron membranas de control de modo similar, excepto sin el/los aditivo(s). Todos los datos de rendimiento, a menos que se indique de otro modo, se obtuvieron a partir de

pruebas con láminas planas sobre NaCl (32.000 ppm) en agua DI sometida a prueba a 800 psi (5.516 MPa) después de 1 hora de ejecución.

5 Fase 14 acuosa: se preparó una disolución acuosa de MPD, el 4,5% en peso de canforsulfonato de trietilamonio (TEACSA) y el 0,06% en peso laurilsulfato de sodio (SLS) en agua DI.

Fase 18 orgánica: también se preparó una disolución de Isopar G® con TMC y se sonicó durante hasta 60 minutos. Isopar es una marca comercial de Exxon Corp.

10 Aditivo(s) 16: se añadió una disolución homogénea de cada uno del/de los aditivo(s) a, y/o se disolvió en, o bien la fase acuosa, o bien la fase orgánica o bien ambas.

15 i) Para el/los aditivo(s) de la fase acuosa, se añadió o bien la nanopartícula sólida o bien una dispersión acuosa de nanopartículas, cuando se usa, a la fase acuosa.

20 ii) Para el/los aditivo(s) de la fase orgánica, se disolvió el aditivo en un codisolvente aromático, por ejemplo, xileno o mesitileno. La concentración final del codisolvente fue del 4% en peso de mhTMC, cuando se usó, se añadió a TMC en la fase orgánica y se permitió que se asentase la disolución de Isopar durante 1 hora antes de su uso. Cuando se usaron, se añadieron las nanopartículas al TMC y se sonicó durante 30 minutos.

Membrana 12 de soporte: se colocó un trozo de soporte de polisulfona húmedo de forma plana sobre una placa de vidrio limpia. Se colocó entonces un marco acrílico sobre la superficie de membrana, dejando un área para que tuviese lugar la reacción de polimerización interfacial.

25 Membrana 24 de discriminación: se vertieron aproximadamente 50 ml de la disolución acuosa de MPD sobre la superficie de membrana enmarcada y permaneció así durante hasta 2 min. Se drenó la disolución inclinando el marco hasta que no goteó disolución desde el marco.

30 i) Se extrajo el marco, y se dejó en horizontal durante 1 minuto. Entonces se sujetó la membrana con la placa de vidrio en las cuatro esquinas. Se usó una cuchilla de aire para el secado de acabado de la superficie de membrana. Volvió a enmarcarse la membrana usando otro marco acrílico limpio y seco y se mantuvo en horizontal durante 1 min.

35 ii) Se vertieron aproximadamente 50 ml de la disolución orgánica sobre la superficie de membrana enmarcada y permaneció así durante 2 minutos. Se drenó la disolución inclinando el marco (verticalmente) hasta que no goteó disolución del marco. Se retiró el marco acrílico, y se mantuvo la membrana en horizontal durante 1 minuto. Luego se secó la membrana a 95°C durante 6 minutos.

40 Capa 52 antiincrustación

Recubrimiento (referencia)

45 A través del uso de sonicación, seguida por microfluidización, puede prepararse una dispersión que contiene poli(alcohol vinílico) (hidrolizado al 99%) en agua. Esta disolución puede aplicarse entonces a la superficie de una membrana para RO preparada mediante el método de la membrana de control anterior y/o cualquiera de las otras membranas 10 comentadas en el presente documento. Esta disolución puede secarse entonces a 95°C.

Deposición de la capa 52 que contiene nitrógeno

50 Puede prepararse polisulfona-sulfonamida a partir de polisulfona sulfonada mediante una primera reacción con pentacloruro de fósforo para formar cloruro de sulfonilo-polisulfona. La cloruro de sulfonilo-polisulfona puede tratarse entonces con una disolución acuosa de amoníaco para formar el producto deseado. Puede estar presente cierta cantidad de sulfonato residual, esto puede ayudar en la exclusión de hipoclorito. La polisulfona-sulfonamida puede disolverse entonces en una disolución 1:1 de acetona y agua (puede ajustarse la cantidad de agua si la capa de soporte porosa no es estable en esta disolución) para formar la disolución de producto. Alternativamente, puede usarse un disolvente distinto de acetona para mejorar la compatibilidad). La disolución de producto puede aplicarse entonces a la superficie de película delgada, por ejemplo la capa 24 de discriminación, de una membrana preparada mediante el método de la membrana de control anterior y/o cualquiera de las otras membranas 10 comentadas en el presente documento. La disolución de producto puede secarse entonces a 120°C. Puede usarse el grado de sulfonación y conversión en sulfonamida en la disolución de producto para controlar la solubilidad en agua.

Polimerización mediante UV de la capa 52 que contiene nitrógeno (referencia)

65 Puede prepararse una membrana mediante el método de la membrana de control anterior y/o cualquiera de las otras membranas 10 comentadas en el presente documento. Puede prepararse una disolución ácida (pH 3) de la sal del ácido HCl de metacrilato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo en agua. A esto, puede añadirse un persulfato-bisulfito

0,3 mM y diclorhidrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano) para que sirva como fotoiniciador híbrido. Esta disolución puede aplicarse entonces a la superficie de poliamida de la membrana y polimerizarse mediante la exposición a una lámpara de I-Ig de alta presión durante 15 minutos.

5 Injerto de monómeros que contienen nitrógeno mediante epóxidos (referencia)

Puede prepararse una membrana mediante el método de la membrana de control anterior y/o cualquiera de las otras membranas 10 comentadas en el presente documento. Puede prepararse una disolución que contiene 3-glicidil-5,5-dialquilhidantoína (0,26 M) en una disolución 1:1 en peso de acetona y agua (puede ajustarse la cantidad de agua la capa de soporte porosa no es estable en esta disolución). Alternativamente, puede usarse un disolvente distinto de acetona para mejorar la compatibilidad). Puede permitirse que esta disolución permanezca en contacto durante un corto periodo de tiempo con la membrana 10 y luego curarse térmicamente a hasta 120°C.

15 Formación de lámina plana de halaminas a partir de la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno (referencia)

Puede prepararse una membrana de lámina plana, que tiene una capa de recubrimiento que contiene nitrógeno, como en los ejemplos 2-5 anteriores. Si se desea, puede usarse un enjuague para retirar residuos. Se usa preferiblemente agua a 80°C con este propósito. La membrana puede exponerse entonces a una disolución de 100 a 5000 ppm de hipoclorito de sodio durante de 2 a 30 minutos. La membrana puede enjugarse entonces y secarse de nuevo a 95°C.

20 Formación de elementos de halaminas a partir de la capa 52 de recubrimiento que contiene nitrógeno (referencia)

Puede prepararse un elemento devanado en espiral a partir de la membrana 10 para RO que tiene una capa de recubrimiento que contiene nitrógeno preparada como en los ejemplos 2-5. Este elemento puede enjuagarse haciendo pasar agua a través del elemento, lo que puede obtenerse, por ejemplo, mediante la carga del elemento devanado en espiral en un recipiente de presión y sometándolo a prueba a una presión suficiente como para permitir que el agua permee por la membrana. El agua puede ser opcionalmente de temperatura elevada o tener aditivos tales como tensioactivos para ayudar a retirar por enjuague productos químicos residuales. La membrana puede hacerse funcionar entonces con una disolución de alimentación que contiene 50-5000 ppm de hipoclorito de sodio durante 15-45 minutos para permitir la formación de halaminas. La membrana puede enjuagarse entonces finalmente con agua y estar lista para su uso.

35 Pruebas: Todos los datos de rendimiento, a menos que se indique de otro modo, se obtuvieron a partir de pruebas con láminas planas sobre NaCl (32.000 ppm) en agua DI sometida a prueba a 800 psi (5.516 MPa) después de 1 hora de ejecución.

40 Eficacia de separación: puede medirse el rendimiento de membrana en un aparato de prueba de celda de lámina plana. Pueden llevarse a cabo las pruebas a un número de Reynolds de 2500, de modo que la acumulación de solutos rechazados en la superficie de membrana conduce a una concentración preferiblemente no más del 10% mayor que en el volumen. Pueden realizarse todas las pruebas con 32.000 ppm de NaCl en agua del grifo, desionizada (DI) o RO, a 25°C y 800 psi (5.516 MPa). Pueden hacerse funcionar las membranas durante 1 hora antes de que se midan características de rendimiento (por ejemplo, flujo de agua y rechazo de sal).

45 Ángulo de contacto: los ángulos de contacto pueden ser los del agua DI a temperatura ambiente. Las membranas pueden enjuagarse meticulosamente con agua, y luego permitirse que se sequen en un desecador de vacío hasta sequedad. Las membranas 10 pueden secarse en una posición vertical para impedir la redeposición de cualquier compuesto extraído que pueda tener un impacto sobre el ángulo de contacto. Debido a la variabilidad ocasional en las medidas de ángulo de contacto, pueden medirse 12 ángulos, excluyéndose los ángulos alto y bajo y promediándose los ángulos restantes.

50 Mejora de flujo: entonces puede calcularse el porcentaje de mejora de flujo con relación a una membrana de control producida con la misma concentración de MPD y TMC, sin nanopartículas o aditivos, como el aumento de GFD dividido entre los GFD del control.

55 B. Procedimientos con materiales nanoestructurados específicos.

Los siguientes ejemplos usan los mismos procedimientos tal como se comentaron anteriormente, excepto cuando se indica.

60 Ahora con respecto al ejemplo 59, se sonicó una dispersión acuosa de un aditivo 16 de nanopartículas, que incluía LTA que tenía un diámetro nominal de 150 nm, durante 30 minutos y se añadió a la fase 14 acuosa. La membrana 10 TFC resultante proporcionó un aumento de flujo de casi el 80% con respecto a la membrana de control.

65 Con respecto al ejemplo 50, se añadió la dispersión acuosa del aditivo 16 de nanopartículas, que incluía LTA que tenía un diámetro nominal de 300 nm, a la fase 14 acuosa en un sistema de procedimiento continuo comercial. La

turbidez de la disolución final fue de 21 unidades nefelométricas de turbidez (UNT). Este procedimiento continuo incluía una breve aplicación de un vacío, que condujo a una concentración de aditivos 16 de nanopartículas, es decir nanopartículas de LTA, en la superficie del elemento 24 de discriminación. El ángulo de contacto en la membrana 10 TFC resultante disminuyó desde 50,7° en la membrana de control hasta 37,6° en membrana con nanopartículas.

Con respecto al ejemplo 57, se sonicó una dispersión acuosa que incluía el 0,2% en peso de laurilsulfato de sodio (SLS) y aditivo 16 de nanopartículas que tenía el 0,05% de LTA con un diámetro nominal de 80 nm, durante 30 minutos y luego se añadió a la fase 14 acuosa. La membrana 10 TFC resultante mostró solamente una mejora de flujo del 9% con respecto a una membrana de control.

Con respecto al ejemplo 58, en un procedimiento de recubrimiento continuo, se preparó una dispersión acuosa de nanopartículas 16 de LTA mediante sonicación de una disolución al 5% de LTA en agua durante 5 minutos, seguida por 20 minutos de microfluidización, y agitación durante la noche. Luego se añadió la disolución de LTA dispersa a la fase 14 acuosa que tenía el 0,2% de SLS para producir la membrana 10 TFC que mostró aumento de flujo del 40% con respecto a una membrana de control.

Se sometieron a prueba diversas formas de aditivos 16 de nanopartículas para determinar la concentración de iones de metal solubles liberados por los mismos.

1) Aproximadamente el 39% en peso de aditivo 16 de nanopartículas de zeolita LTA libre de plantilla, en una dispersión acuosa en agua desionizada (DI) produjo un contenido de aluminio de 130,9 ppm después de someterse a impacto, cavitación y fuerzas de cizalladura en un microfluidizador. Una dispersión similar de nanopartículas de zeolita LTA con plantilla (5%) mostró un contenido de aluminio de solamente 2,9 ppm.

Se sometieron a prueba diversas otras formas de aditivo 16 de nanopartículas, en una dispersión acuosa en 500 ml de agua DI, a temperatura ambiente de aproximadamente 20°C para determinar la liberación de Al sobre una mesa de agitación de laboratorio, tal como sigue:

2) El 0,05% de zeolita LTA libre que tenía una razón Si:Al de 1:1 produjo 35,90 partes por millón (ppm) basándose en un promedio de datos de 77 a 160 días.

3) El 0,05% de zeolita LTA con plantilla que tenía una razón Si:Al de 1,5:1 produjo menos de 0,1 ppm basándose en un promedio de datos de 1 a 84 días.

4) El 0,05% de zeolita FAU que tenía una razón Si:Al de aproximadamente 2,5:1 Si:Al también produjo menos de 0,1 ppm basándose en datos de 2 días.

Se prepararon membranas 10 TFC con aditivos 16 de nanopartículas, que tenían diferentes razones Si:Al, se sometieron a prueba y produjeron diferentes rendimientos de flujo. Cada membrana 10 TFC se produjo con una disolución acuosa que incluía el 0,2% en peso de SLS en agua DI que contenía aditivo 16 de nanopartículas de zeolita que se había sonicado durante 30 minutos antes de su uso. Los resultados de prueba, que expresan el flujo en galones por pie cuadrado de membrana al día (gfd), fueron los siguientes:

5) El 0,05% de zeolita LTA libre de plantilla que tenía una razón Si:Al de 1:1 produjo una mejora de flujo del 13% con respecto a la membrana de control.

6) El 0,05% de zeolita LTA con plantilla con una razón Si:Al de 1,5:1 produjo solamente una mejora de flujo del 9%.

7) El 0,05% en peso de zeolita KFI con una razón Si:Al de 2,2:1 no produjo mejora de flujo.

8) El 0,1% en peso de zeolita LTA libre de plantilla que tenía una razón Si:Al de 1:1 Si:Al produjo una mejora de flujo del 50% con respecto a la membrana de control en condiciones similares.

Con respecto al ejemplo 159, la membrana 10 TFC producida con un 0,25% de aditivo 16 de nanopartículas de $\text{Al}(\text{acac})_3$ disperso en una disolución de Isopar G® con el 0,3% en peso de TMC en la fase 18 orgánica que produjo un ángulo de contacto de 25,2° con agua DI, una mejora sustancial a lo largo del ángulo de contacto de 52,9° de una membrana de control.

Con respecto al ejemplo 166, se produjo la membrana 10 TFC con una dispersión del aditivo 16 con un 0,1% de $\text{Al}(\text{acac})_3$ en una disolución de Isopar G® con el 0,3% en peso de TMC en la fase 18 orgánica y se sometió a prueba satisfactoriamente en celdas planas con agua de mar pretratada tomada del Océano Pacífico y produjo una mejora de flujo del 60% con respecto a una membrana de control similar.

Con respecto al ejemplo 161, se usó un aditivo 16 con un 0,5% de aluminato de sodio, en la fase 14 acuosa con hexano como disolvente en la fase 18 orgánica para fabricar la membrana 10 TFC. Se observó una mejora de flujo

del 53% con respecto a una membrana de control similar. Este ejemplo ilustra el efecto beneficioso sobre la membrana 10 resultante de la presencia de especies de aluminio solubles en la fase acuosa durante la polimerización interfacial, ya se añadan como el aditivo 16 y/o se liberen del aditivo 16 de nanopartículas, en concentraciones apropiadas, tal como se comenta.

5 Ahora con respecto al ejemplo 162, se añadió ácido cítrico a la amina en el ejemplo 99 con aluminato de sodio anterior para llevar el pH al intervalo de 7,5-9. La membrana 10 produjo un aumento de flujo del 45%. El control no requirió ninguna adición de ácido.

10 Con respecto al ejemplo 163, se añadió ácido canforsulfónico a la fase 14 acuosa de otra membrana 10 TFC preparada según el ejemplo J 99 anterior para llevar el pH al intervalo de 7,5-9. Se filtró el precipitado insoluble que se formó, antes de su uso. La membrana 10 produjo un aumento de flujo del 42% en comparación con su membrana de control que no requirió ninguna adición de ácido.

15 Con respecto al ejemplo 160, la fase 18 orgánica incluía una disolución en hexano con el aditivo 16 de nanopartículas, el 0,3% de $AlCl_3$, que se sonicó durante 60 minutos antes de su uso en la fabricación de la membrana 10 TFC. Se observó una mejora de flujo del 15%.

20 Con respecto al ejemplo 156, se produjo la membrana '0 para RO según el ejemplo 159, excepto en que la nanopartícula 16 incluía el 0,2% de $Al(acac)_3$. Entonces se enjuagó la membrana 10 TFC en una disolución al 0,2% de carbonato de sodio antes de las pruebas y produjo una mejora de flujo del 22% con respecto a su membrana de control que no se enjuagó con la disolución de carbonato de sodio para evaluar el efecto de este enjuague.

25 Con respecto al ejemplo 157, se fabricó la membrana 10 según el ejemplo 103, excepto en que solamente se sonicó la fase 18 orgánica durante 10 minutos. Se observó una mejora de flujo del de 57%.

30 Con respecto al ejemplo 158, se fabricó la membrana 10 según el ejemplo 159, excepto en que se agitó mecánicamente la fase 18 orgánica durante 60 minutos. Se observó una mejora de flujo del 20% con respecto a su membrana de control que no se agitó. También se produjo una segunda membrana de control que se agitó mecánicamente durante 60 minutos para someter a prueba los beneficios de la agitación y se observó a partir de la misma una mejora del ángulo de contacto con respecto a la primera membrana de control desde 52,9° hasta 25,2°.

35 Con respecto al aditivo 16 de nanopartículas, por ejemplo, se halló que nanopartículas de zeolita LTA libre de plantilla en una dispersión acuosa, tienen un contenido de aluminio después de someterse a impacto, cavitación y fuerzas de cizalladura en un microfluidizador. La dispersión contenía aproximadamente el 39% por ciento en peso de LTA producida con agua doblemente destilada. Cuando se midió usando análisis mediante ICP, la disolución tenía un contenido de aluminio de 130,9 partes por millón (ppm).

40 Con respecto al ejemplo 116, en un procedimiento de recubrimiento continuo, se produjo la membrana 10 TFC según el ejemplo 159 excepto en que se usó un aditivo 16 inorgánico, el 0,075% de $Ga(acac)_3$, en la fase 18 orgánica. El tiempo de contacto para las disoluciones acuosa y orgánica fue de aproximadamente 15 segundos. La mejora de flujo en comparación con el control fue de 43/22,7 o el 89%.

45 Con respecto a los ejemplos 164 y 165, se fabricaron dos membranas según el ejemplo 161 anterior, una primera usando un primer lote de TMC que era puro en aproximadamente el 99,5%, la segunda usando un segundo lote de TMC distinto puro en aproximadamente el 98,5% (pureza del proveedor) con cantidades trazas de TMC mono, di y trihidrolizado. La membranas de control con cualquier lote de TMC proporcionaron un rendimiento similar y se promediaron para los datos de "control" (18,3 GFD (31,11 l/m²h) y el 98,85%). La membrana 10 TFC que usó el lote 2 proporcionó una mejora de flujo del 81% con respecto al control, mientras que la membrana 10 TFC que usó el lote 1 proporcionó solamente una mejora de flujo del 12%.

C. Procedimientos específicos para pruebas de incrustación

55 Haciendo referencia ahora en particular a la tabla 9, PRUEBA DE INCRUSTACIÓN, el ejemplo 184 se basa en otros experimentos en los que se añadió el 0,1% de zeolita LTA en nanopartículas, a la fase orgánica antes de la polimerización interfacial o IFP con una fase acuosa para producir una capa de discriminación sobre una capa de soporte y formar una membrana de nanomaterial compuesto de película delgada o TFC de referencia.

60 Se prepararon membranas usando procedimientos generales. Se hicieron funcionar las membranas sobre una disolución de alimentación de agua DI con 32.000 ppm de una combinación de sal formulada para simular el agua natural del océano (Instant Ocean®). Se mantuvo la temperatura a 25°C y se usó una presión de 800 psi (5.516 MPa) en la totalidad de las pruebas. No se usó filtración durante esta prueba permitiendo que se recirculasen los coloides inorgánicos y orgánicos a través del sistema y que creciese material biológico. Se tomaron datos de rendimiento 1 h después de que comenzasen las pruebas y de nuevo 47 h más tarde después de funcionamiento continuo.

65

El ejemplo 183 muestra que un aditivo 16 particular, $\text{Ga}(\text{acac})_3$, proporcionó un flujo total razonable de 30,8 GFD (52,36 $\text{l/m}^2\text{h}$), que proporcionó una mejora de flujo de aproximadamente el 36% con respecto a un control sin aditivos y mantuvo un rechazo de sal muy bueno de más del 99,5%. Sin embargo, la membrana con aditivo de Ga mostró un escaso rendimiento de flujo después de 47 horas de pruebas de incrustación, perdiendo casi la mitad de su capacidad de flujo.

El ejemplo 185 ilustra uno de los beneficios de un enfoque de membrana TFC híbrida en el que se combinan nanopartículas, tales como LTA con aditivos moleculares, tales como $\text{Ga}(\text{acac})_3$, para formar una membrana TFC híbrida mejorada con cualidades superiores que las que se proporcionan por cualquier aditivo por separado. En particular, la membrana de LTA-Ga híbrida proporcionó un flujo de 31,9 GFD (54,23 $\text{l/m}^2\text{h}$), una mejora de aproximadamente el 41% más que el control con solamente una pérdida ligera en el rechazo de sal. El aumento de flujo adicional es del orden de una adición del 14% cuando se compara con el aumento de flujo del 36% del aditivo de $\text{Ga}(\text{acac})_3$. Quizás incluso de manera más importante, la tasa de flujo después de la prueba durante 47 horas fue de 27,3 GFD (46,41 $\text{l/m}^2\text{h}$), es decir la pérdida de flujo fue solamente del 17% después de la prueba durante 47 horas. Como resultado, la membrana TFC híbrida tiene sustancialmente una mejora de flujo de su aditivo soluble, en este caso $\text{Ga}(\text{acac})_3$, y la resistencia a la incrustación de las nanopartículas de LTA.

Sección E: VENTAJAS

Las membranas híbridas, es decir, membranas de referencia con nanopartículas, y aditivos tales como iones solubles, compuestos organometálicos, aditivos inorgánicos con o sin ligandos, y/o mhTMC permiten un nuevo grado de flexibilidad de diseño para mejorar las propiedades globales de flujo, rechazo e incrustación de membranas. Los diversos casos comentados a continuación pretenden ilustrar la gama de beneficios que pueden realizarse a través de la aplicación de la tecnología de membrana híbrida y no pretenden limitar el alcance de esta solicitud que se proporciona por las reivindicaciones concedidas.

E.1 Flujo aumentado

Con respecto al flujo aumentado en comparación con membranas con la membrana individual que incluye tanto nanopartículas como otros materiales seleccionados tales como un complejo de metal alcalinotérreo en el aditivo 16 puede proporcionar un nivel útil de mejora de características operativas de membrana, por ejemplo, flujo, rechazo y mejora de flujo, con respecto al uso de un único material en el aditivo 16.

Tal como puede observarse a partir de una inspección de las tablas de ejemplos, algunos aditivos nanoestructurados y otros no proporcionan una mejora obvia o sustancial en el rendimiento cuando se usan solos. Sin embargo, combinaciones de nanopartículas y aditivos han demostrado ser sustancialmente útiles al proporcionar aumentos de flujo cuando se incorporan en membranas TFC de referencia híbridas.

Tal como se muestra en el ejemplo 63, una concentración del 0,05% de LTA en la fase orgánica basada en Isopar G® antes del contacto durante IFP con la fase acuosa produce una membrana TFC de nanomaterial compuesto con un flujo de 22,6 GFD (38,42 $\text{l/m}^2\text{h}$), igual al de la membrana de control, pero un rechazo de sal del 98,77%, menor que el 99,68% de la membrana de control.

Tal como se muestra en el ejemplo 135, un aditivo con el 0,09% de $\text{Ca}(\text{F}_6\text{acac})_2$ en la fase orgánica basada en Isopar G® produce una membrana TFC con un flujo de 24,8 GFD (42,16 $\text{l/m}^2\text{h}$) que tiene un aumento de flujo de aproximadamente el 10% con respecto a la membrana de control sin aditivos, con un buen rechazo de sal del 99,63%.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 68, una membrana producida con el aditivo de LTA y Ca en la fase orgánica basada en Isopar G® produce una membrana TFC híbrida de nanomaterial compuesto que tiene un flujo de 34,4 GFD (58,48 $\text{l/m}^2\text{h}$), un aumento de flujo del 52% con respecto a la membrana de control sin aditivos pero con buen rechazo de sal del 99,03%.

Tal como puede observarse mediante inspección de las tablas, algunos aditivos pueden tener aumentos de flujo aceptables pero un rechazo disminuido cuando se usan solos. Sin embargo, algunas combinaciones de tales aditivos producen membranas TFC híbridas que pueden producirse para tener las mismas respuestas de flujo o similares, pero con rechazo mejorado con relación a cualquier aditivo solo.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 4, una membrana TFC de nanomaterial compuesto con el 0,05% de aditivo de LTA en la fase acuosa puede producir un flujo de 26,2 GFD (44,54 $\text{l/m}^2\text{h}$), una mejora de flujo del 10% con respecto a una membrana de control sin nanopartículas así como un rechazo de sal del 99,17%, inferior al rechazo del 99,68% de la membrana de control.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 175, una membrana TFC con el 0,02% de aditivo de mhTMC en la fase orgánica puede producir un flujo de 29,5 GFD (50,15 $\text{l/m}^2\text{h}$), que tiene una mejora de flujo del 31% con respecto a una membrana de control sin aditivos así como un rechazo de sal del 99,24%, también inferior al rechazo de la

membrana de control.

Haciendo referencia ahora a otro ejemplo, no mostrado en las tablas, la membrana 10 TFC híbrida con ambos aditivos de LTA y mhTMC puede producir un flujo de 30,7 GFD (52,19 l/m²h), produciendo una mayor mejora de flujo del 36% y, quizás de manera más importante, un rechazo de sal sustancialmente mejorado del 99,63%, mucho más próximo al rechazo de sal del 99,68% de la membrana de control.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 4, se ilustra el uso de una concentración de una nanopartícula particular, en este caso una concentración del 0,05% de zeolita LTA, en la fase 14 acuosa antes del contacto con la fase 18 orgánica para la polimerización interfacial para formar una membrana TFC de nanomaterial compuesto que proporciona 26,2 GFD (44,54 l/m²h), a un rechazo de flujo del 99,17%. La tasa de flujo proporciona una mejora del 16% con respecto a una membrana de control producida sin los aditivos de nanopartículas, que puede ser útil en algunos casos especialmente en vista de los demás beneficios de las nanopartículas. Sin embargo, a menudo se desea una mejora de flujo adicional sustancial.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 104, el uso de un aditivo de metal alcalinotérreo, tal como una concentración del 0,058% de Sr(F₆acac)₂ en la fase 18 orgánica, antes del contacto con la fase 14 acuosa, puede producir una membrana TFC que produce una tasa de flujo de 29,7 GFD (50,49 l/m²h), que al 31% tiene aproximadamente el doble de la mejora de flujo del 16% del ejemplo 25 en la tabla, pero proporciona solamente 3,5 GFD (5,95 l/m²h) adicionales.

La inclusión de una combinación de los aditivos de LTA y estroncio en el aditivo 16 puede producir una membrana TFC de nanomaterial compuesto híbrida con características operativas de membrana mejoradas. Tal como se muestra en el ejemplo 28, el 0,05% de LTA en el aditivo 16 en la fase 14 acuosa y el 0,058% de Sr(F₆acac)₂ incluido en la fase 18 orgánica producen características de membrana de tasa de flujo de 36,8 GFD (62,56 l/m²h), una mejora del 63% con respecto a una membrana de control, mientras que proporciona un rechazo de sal extremadamente bueno del 99,57%. Los 36,8 GFD (62,56 l/m²h), es una mejora de 10,6 ó 3,8 GFD (6,46 l/m²h) con respecto a los ejemplos descritos usando solamente un material de aditivo en el aditivo 16. Además se halla una mejora en las características de membrana producidas mediante selecciones de diferentes materiales de aditivo y/o concentraciones y/o el uso de materiales de aditivo específicos en las fases acuosa u orgánica.

E.2 Razón de mejora

Los usos previos de materiales de aditivo resultaron poco prometedores porque el flujo total a través de la membrana 10 fue relativamente bajo, con un nivel de rechazo aceptable o incluso bajo, y el porcentaje de mejora de flujo en comparación con una membrana de control fue tan bajo que era improbable el uso y/ la experimentación adicional con tales aditivos. Sin embargo, el uso de parámetros de procesamiento seleccionados, tales como MPD, TMC y/o razones MPD/TMC tal como se comenta en el presente documento mejora ampliamente tanto el flujo total disponible a partir de una membrana particular a una alta tasa de rechazo del orden del 99,5%. Estos parámetros de procesamiento también proporcionan ventajas sustanciales cuando se incluyen materiales de aditivo, incluyendo los aditivos conocidos previos, en el aditivo 16 solos o en combinación con otros de tales materiales.

En particular, tal como se muestra en el ejemplo 15, la inclusión del 0,05% de LTA en el aditivo 16 en la fase 14 acuosa, junto con el 0,04% de Al(acac)₃, en la fase 18 orgánica produce una membrana útil comercialmente usando un procedimiento de fabricación con una razón MPD/TMC de 13,3 que tiene una mejora de flujo de más del 50% a un flujo de más de 35 GFD (59,5 l/m²h) con un rechazo del 99,44%. Esta membrana 10 es una amplia mejora con respecto a membranas conocidas previamente que incluían Al porque es una membrana viable comercialmente para muchos usos en los que una membrana que tiene sustancialmente menor rendimiento de características de membrana sigue siendo meramente una curiosidad de laboratorio.

Además, tal como se muestra en el ejemplo 68, la inclusión del 0,05% de LTA y el 0,09% Ca(F₆acac)₂ como aditivo 16 en la fase 18 orgánica produce, cuando se fabrica a una razón MPD/TMC de 13,3, una membrana 10 que tiene una mejora de flujo de más del 50% con respecto a su membrana de control, y características operativas de membrana útiles comercialmente a un alto 34,4 GFD (58,48 l/m²h), con una tasa de rechazo del 99,02%. Además puede usarse experimentación para ajustar las concentraciones, razones y la colocación de los materiales de aditivo para intentar mejorar estas características. Por ejemplo, usar el 0,05% de LTA en la fase 14 acuosa y el 0,09% de Ca(F₆acac)₂ junto con el 0,02% de mhTMC en el aditivo 16 en la fase 18 orgánica produjo una membrana con una mejora del 69% con respecto a su control a 38,1 GFD (64,77 l/m²h), y un rechazo del 99,31% tal como se ilustra en el ejemplo 37.

E.3 Rechazo mejorado

Haciendo referencia ahora al ejemplo 4, una membrana TFC de nanomaterial compuesto con el 0,05% de aditivo de LTA en la fase acuosa puede producir un flujo de 26,2 GFD (44,54 l/m²h), una mejora de flujo del 10% con respecto a una membrana de control sin aditivos de nanopartículas así como un rechazo de sal del 99,17%, inferior al rechazo del 99,68% de la membrana de control. Como resultado, la membrana 10 producida según este ejemplo

puede no cumplir con los requisitos para algunas tareas, tales como desalinización en un solo pase de agua de mar.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 175, una membrana TFC con el 0,02% de aditivo de mhTMC en la fase orgánica puede producir un flujo de 29,5 GFD (50,15 l/m²h) que tiene una mejora de flujo del 31% con respecto a una membrana de control sin aditivos así como un rechazo del 99,24% de sal, también inferior al rechazo de la membrana de control.

Haciendo referencia ahora al ejemplo 66, una membrana TFC híbrida con ambos aditivos de LTA y de mhTMC en la fase 18 orgánica puede producir un flujo de 25,8 GFD (43,86 l/m²h) y quizás de manera más importante, un rechazo de sal sustancialmente mejorado del 99,63%, por encima del nivel de rechazo de sal del 99,5% que puede requerirse para las membranas para ósmosis inversa.

Como membrana de ejemplo no mostrada en las tablas, una membrana TFC híbrida con ambos aditivos de LTA en la fase 14 acuosa y de mhTMC en la fase 18 orgánica puede producir un flujo mejorado adicional de 30,7 GFD (52,19 l/m²h) y un rechazo de sal del 99,63%, por encima del nivel de rechazo de sal del 99,5% que puede requerirse para las membranas para ósmosis inversa.

E.4: Resistencia a la incrustación

La membrana 10 TFC puede usarse para desalinizar aguas que contienen materiales que tienden a acumularse sobre la superficie de membrana, disminuyendo la permeabilidad de la membrana 10 TFC. Este procedimiento se denomina habitualmente "incrustación". Los materiales de incrustación que se acumulan sobre la superficie de la membrana pueden incluir, pero no se limitan a, materia orgánica natural, materiales inorgánicos parcialmente insolubles, tensioactivos orgánicos, limo, material coloidal, especies microbianas incluyendo biopelículas, y materiales orgánicos o bien excretados o bien liberados de especies microbianas tales como proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, metabolitos, y similares. La reducción de la permeabilidad a menudo es menor, es decir, menos materiales de incrustación se acumulan sobre la superficie de la membrana 10 TFC cuando se incluyen nanopartículas en el/los aditivo(s) 16.

Esta reducción de la incrustación, o mejora de la resistencia a la incrustación, puede estar relacionada en parte con una hidrofiliidad aumentada de la membrana 10 TFC cuando se incluyen nanopartículas en el/los aditivo(s) 16. La hidrofiliidad de la membrana 10 TFC puede medirse mediante la medición del ángulo de contacto de equilibrio de la superficie de la membrana 10 con una gota de agua destilada a una temperatura controlada. La membrana 10 TFC, cuando se incluyen nanopartículas en el/los aditivo(s) 16, puede tener un ángulo de contacto que se reduce en 5°, 10°, 15°, 25° o más, con relación a una membrana preparada de manera similar, sin nanopartículas incluidas en el/los aditivo(s) 16. El ángulo de contacto de equilibrio puede ser menor de 45°, menor de 40°, de 37°, o incluso menor de 25°.

La resistencia a la acumulación mejorada para membranas TFC puede estar relacionada en parte con la hidrofiliidad aumentada de estas membranas. La hidrofiliidad aumentada puede medirse mediante el ángulo de contacto de equilibrio de la superficie de membrana con una gota de agua destilada a una temperatura controlada. Las membranas preparadas con aditivo 16 presente durante la polimerización pueden tener un ángulo de contacto que se reduce en 5 grados, 15, o incluso 25 o más con relación a una membrana preparada de manera similar sin el aditivo. El ángulo de contacto de equilibrio puede ser menor de 45° menor de 40°, o incluso menor de 25°.

En algunos casos, las membranas TFC híbridas 10 pueden usarse para desalinizar aguas que contienen materiales que tienen una tendencia a acumularse sobre la superficie de membrana en contacto con el agua contaminada, disminuyendo la permeabilidad efectiva de la membrana, por ejemplo, disminuyendo el flujo de la membrana a lo largo del tiempo. Estos materiales pueden incluir pero no se limitan a materia orgánica natural, materiales inorgánicos parcialmente insolubles, tensioactivos orgánicos, limo, material coloidal, especies microbianas incluyendo biopelículas, y materiales orgánicos o bien excretados o bien liberados de especies microbianas tales como proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, metabolitos, y similares. Esta disminución de la permeabilidad o el flujo de membrana a menudo es menor para membranas preparadas según se da a conocer en el presente documento que para membranas preparadas mediante técnicas convencionales debido a una cantidad, densidad, viabilidad, grosor y/o naturaleza disminuidos del material acumulado. Las propiedades de superficie de membrana, tales como hidrofiliidad, carga y rugosidad, a menudo afectan a este cambio de permeabilidad y acumulación. Generalmente, las membranas con superficies altamente hidrófilas, cargadas negativamente y lisas producen un buen comportamiento de permeabilidad, rechazo e incrustación. La adición de nanopartículas, tales como nanopartículas de zeolita LTA ha mostrado que reduce la rugosidad, aumenta la carga negativa sin adición de grupos carboxilato, y reduce los ángulos de contacto.

Haciendo referencia ahora a la figura 15 (referencia), se muestra una simple representación gráfica de la pérdida reducida de flujo a lo largo del tiempo en la que LTA sola muestra una baja mejora de flujo con una baja pérdida de flujo debido a incrustación, el aditivo de Ga(acac)₃ solo muestra alta mejora de flujo con una pérdida de flujo sustancial debido a incrustación mientras que el híbrido muestra ser el mejor de ambos aditivos, alta mejora de flujo con baja pérdida de flujo debido a incrustación. También debe observarse que la membrana TFC con el aditivo solo

5 tiene un menor flujo que la membrana TFC de nanomaterial compuesto mientras que la membrana TFC híbrida de nanomaterial compuesto muestra una mejora de flujo con respecto a la membrana TFC híbrida de nanopartículas de aproximadamente el 21% solamente en 2 días. La disminución de la tasa de flujo tiende a disminuir en membranas convencionales a lo largo del tiempo, pero se espera que las membranas TFC híbridas de nanopartículas mantengan una mejora del 20 al 100% por encima de membranas similares con aditivos individuales o membranas convencionales.

10 Haciendo referencia ahora a la tabla 9, prueba de incrustación, ejemplo 184, la membrana 10 TFC que tiene el 0,1% de LTA incluido en el aditivo 16 en la fase 18 orgánica tuvo una tasa de flujo de 22,5 GFD (38,25 l/m²h), que no es una mejora con respecto a su membrana de control, y un rechazo de sal del 98,5%. El flujo a 1 hora fue de 22,5 GFD (38,25 l/m²h) y se mantuvo a 22,5 GFD (38,25 l/m²h) por la incrustación después de aproximadamente dos días, lo que muestra una resistencia a la incrustación sustancial.

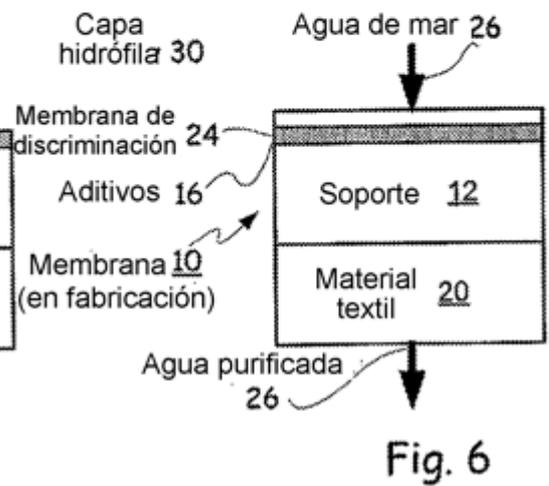
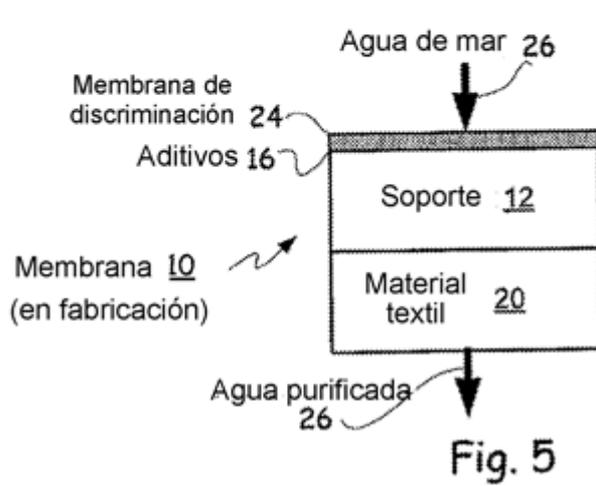
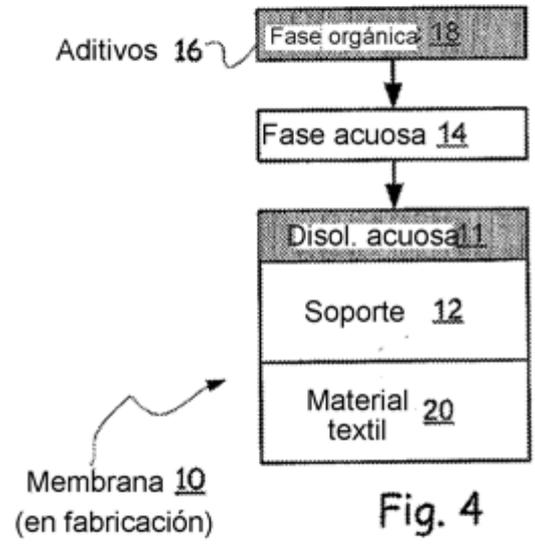
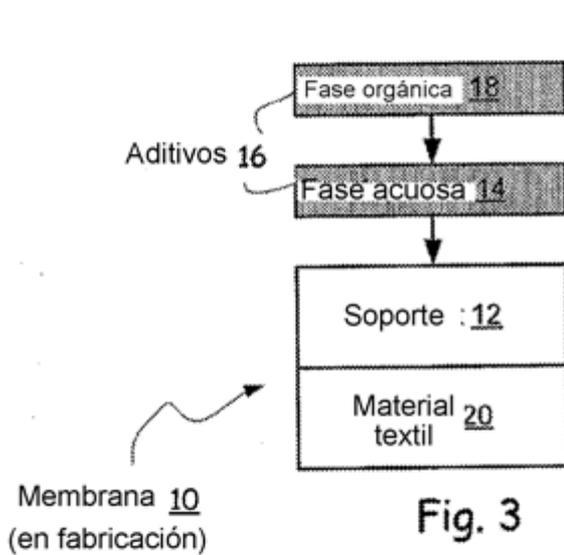
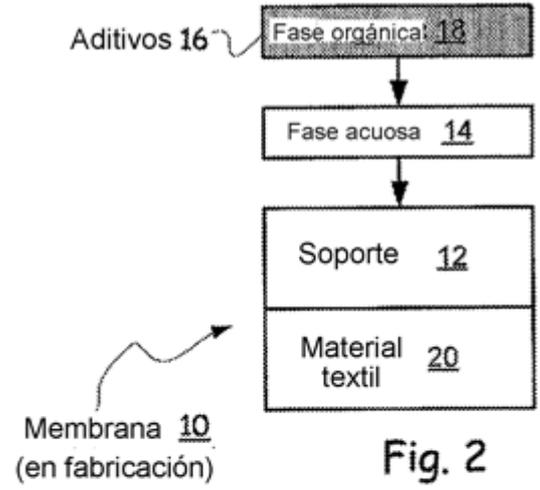
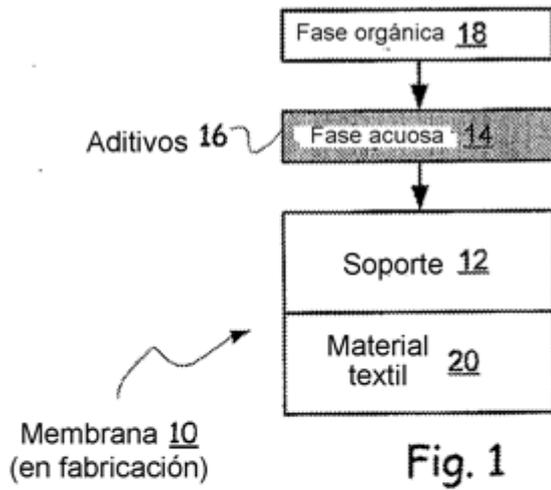
15 Haciendo referencia ahora también a la tabla 9, la membrana 10 con el 0,08% de Ga(acac)₃, en la fase 18 orgánica tuvo un flujo sustancialmente mejorado de 30,9 GFD (52,53 l/m²h) después de 1 hora de funcionamiento en las mismas condiciones, una mejora de flujo sustancial del 37% con respecto a su membrana de control y la membrana del ejemplo 183. Sin embargo, el flujo se redujo hasta 20,9 GFD (35,53 l/m²h) después de 2 días como resultado de la incrustación. Esto representa una pérdida de flujo de casi el 50% debido a la incrustación sólo en 2 días y que no es inusual desafortunadamente.

20 Sin embargo, haciendo referencia de nuevo a la tabla 9, se usaron los aditivos de LTA y Ga(acac)₃ del ejemplo 185 juntos en este ejemplo. La membrana resultante tenía un flujo aumentado incluso de manera adicional de 31,9 GFD (54,23 l/m²h) después del funcionamiento en las mismas condiciones pero de manera más importante, retuvo una mayor cantidad de flujo incluso después de 2 días de exposición a la incrustación. Esta membrana mostró una resistencia a la incrustación sustancialmente mejorada, perdiendo menos del 17% de su flujo debido a la incrustación. La mejora de la resistencia a la incrustación sustancial mostrada por la pérdida de solamente el 17%, en vez del 47%, indica una resistencia a la incrustación mejorada de casi el 200%. Se cree que el aumento de la resistencia a la incrustación se debe a la combinación de un aditivo nanoestructurado que se cree que reduce la incrustación con un aditivo complejo, que incluye normalmente un metal u otro aditivo que aumenta sustancialmente el flujo en comparación con su membrana de control. Los complejos que van a combinarse con aditivos nanoestructurados para reducir sustancialmente la incrustación al tiempo que se mantiene un alto flujo y rechazo pueden incluir compuestos con metales alcalinotérreos, Al, Fe, Ga, Sn, Co, Cu y Pr o fósforo. La combinación de un aditivo nanoestructurado con mhTMC también puede reducir sustancialmente la incrustación.

35

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de una membrana (10) antiincrustación para ósmosis inversa (RO), que comprende:
- 5 formar una membrana para (RO)
- 10 fabricando una capa (24) de discriminación mediante polimerización interfacial sobre una membrana (12) de soporte porosa poniendo en contacto una disolución orgánica que contiene monómero de haluro polifuncional y una disolución acuosa que contiene monómero de poliamina,
- 15 formar una capa de recubrimiento antiincrustación que incluye halaminas entre una corriente de alimentación y la membrana para RO,
- 20 en el que formar la capa (52) antiincrustación comprende depositar polisulfona sustituida con sulfonamida sobre la superficie de la capa (24) de discriminación,
- en el que las halaminas se forman cuando se expone la polisulfona sustituida con sulfonamida a halógenos,
- 25 en el que dicha capa (52) de recubrimiento antiincrustación reduce la incrustación de membranas para RO haciendo reaccionar las bacterias en la corriente (29) de alimentación con las halaminas.
2. Método de producción de una membrana (10) antiincrustación para RO según la reivindicación 1, en el que el haluro es cloro y las halaminas son cloramina.
3. Método de producción de una membrana (10) antiincrustación para RO según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que la capa de discriminación comprende además nanopartículas (16).
- 30 4. Membrana (10) formada mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.



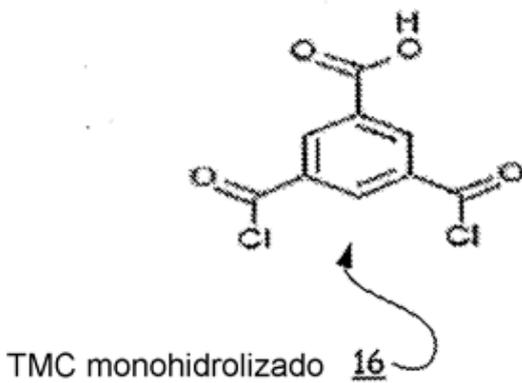
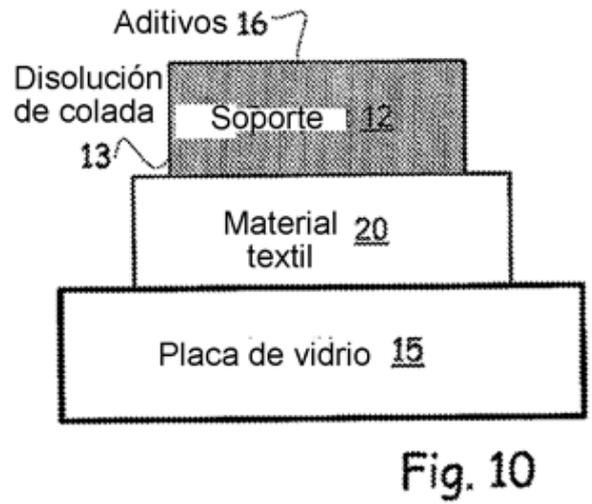
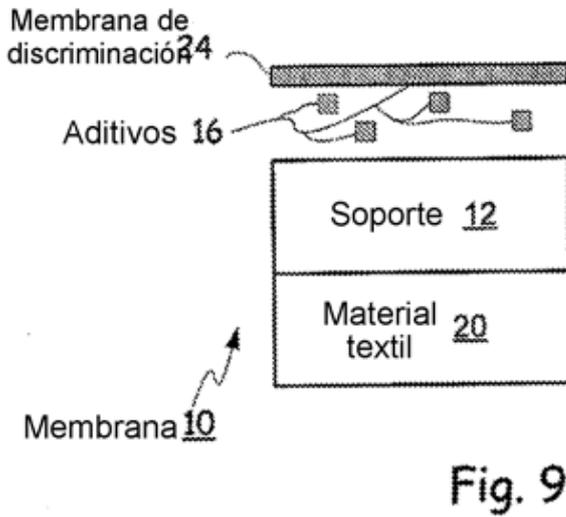
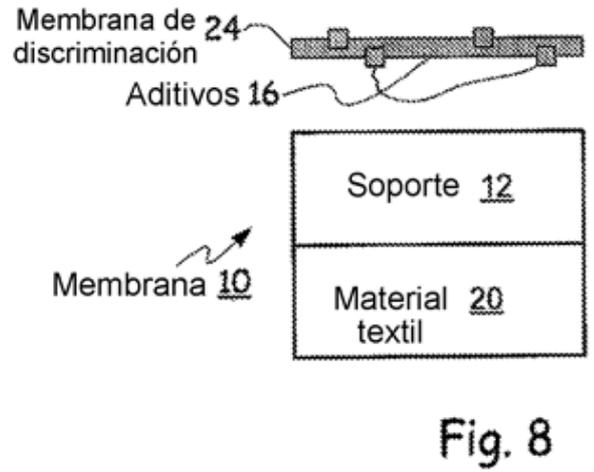
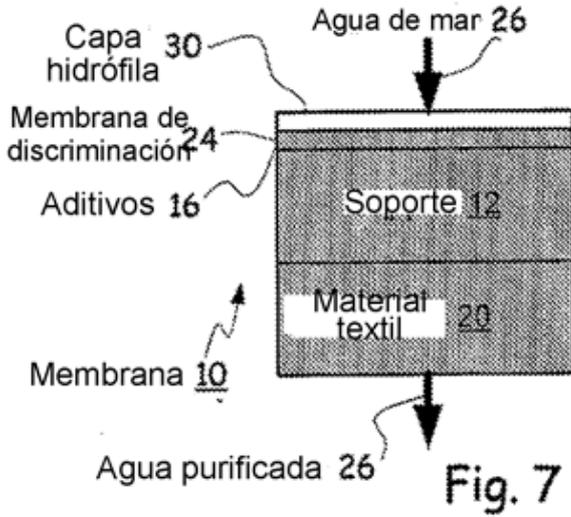


Fig. 11

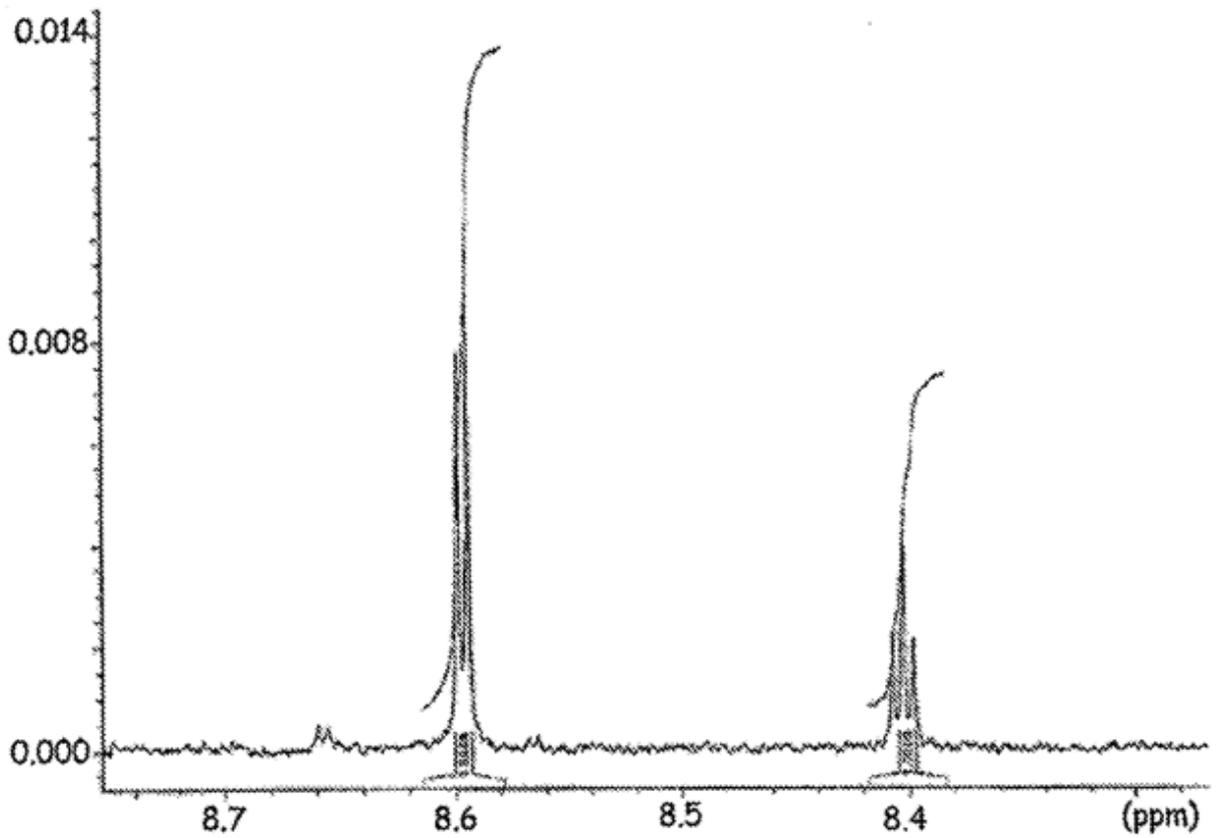


Fig. 12

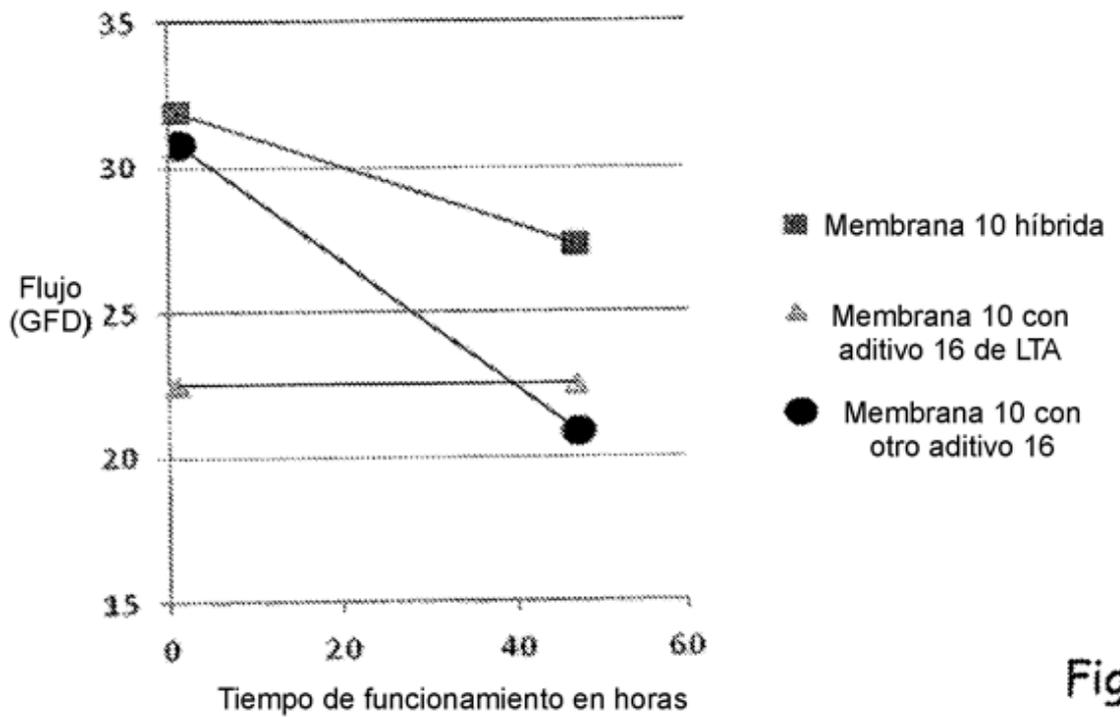


Fig. 13

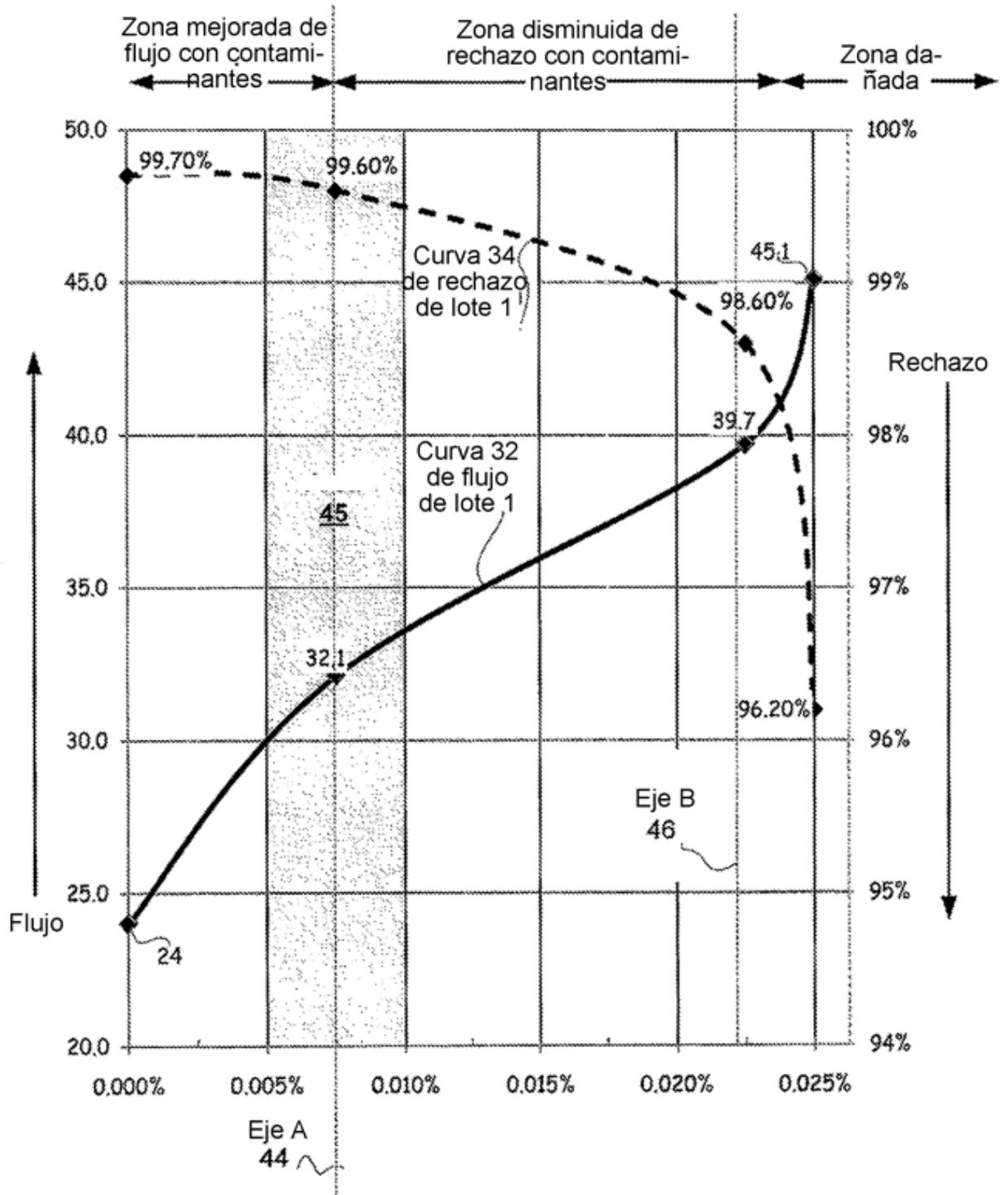


Fig. 14

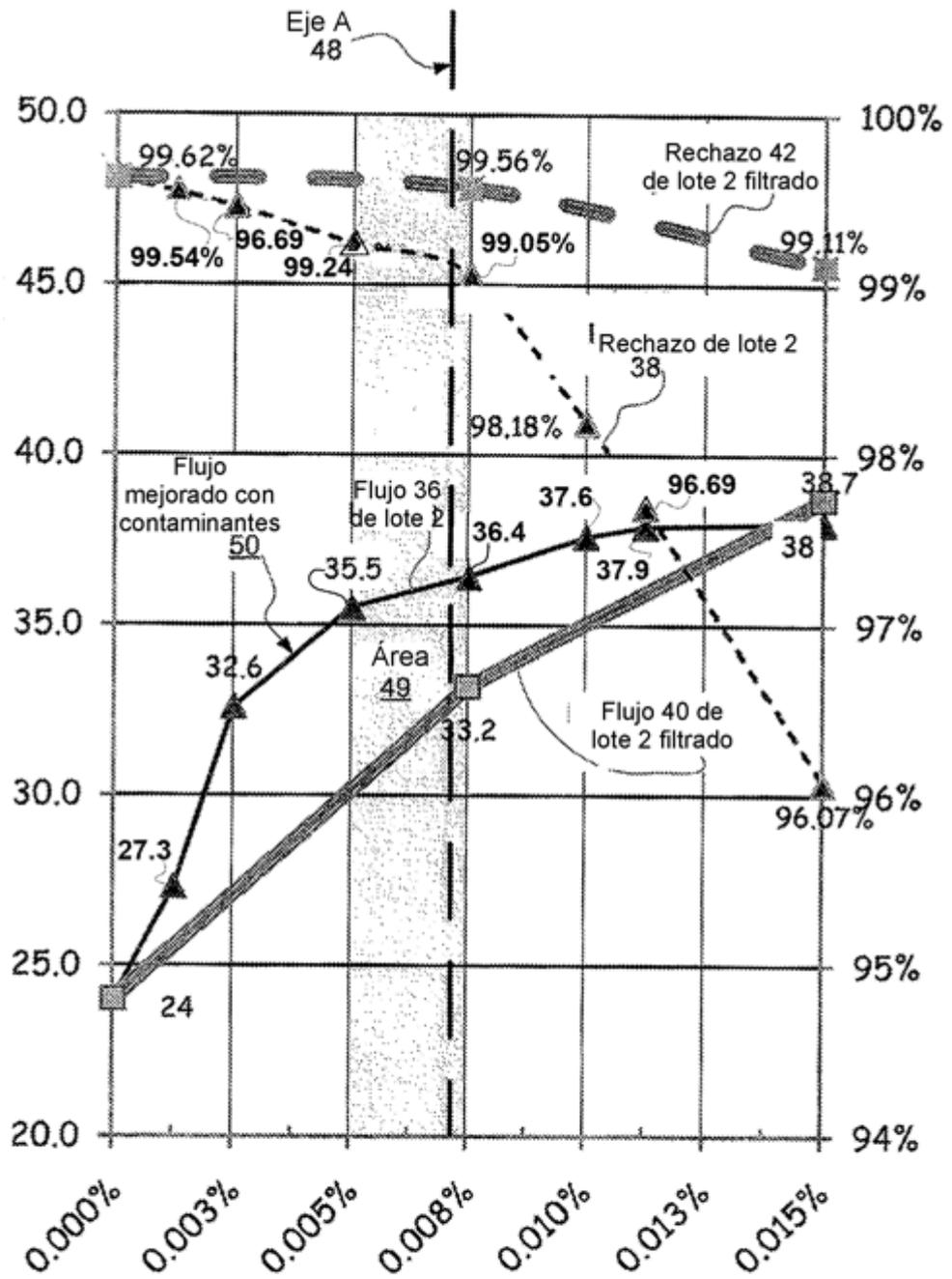


Fig. 15

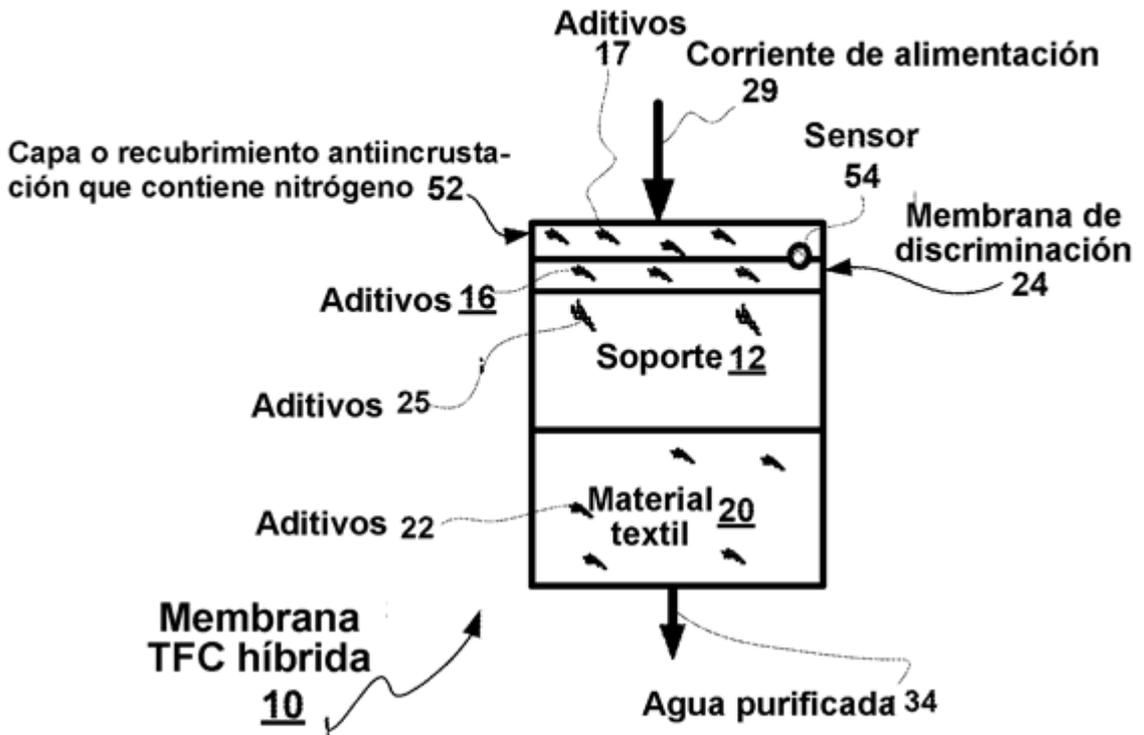


Fig. 16

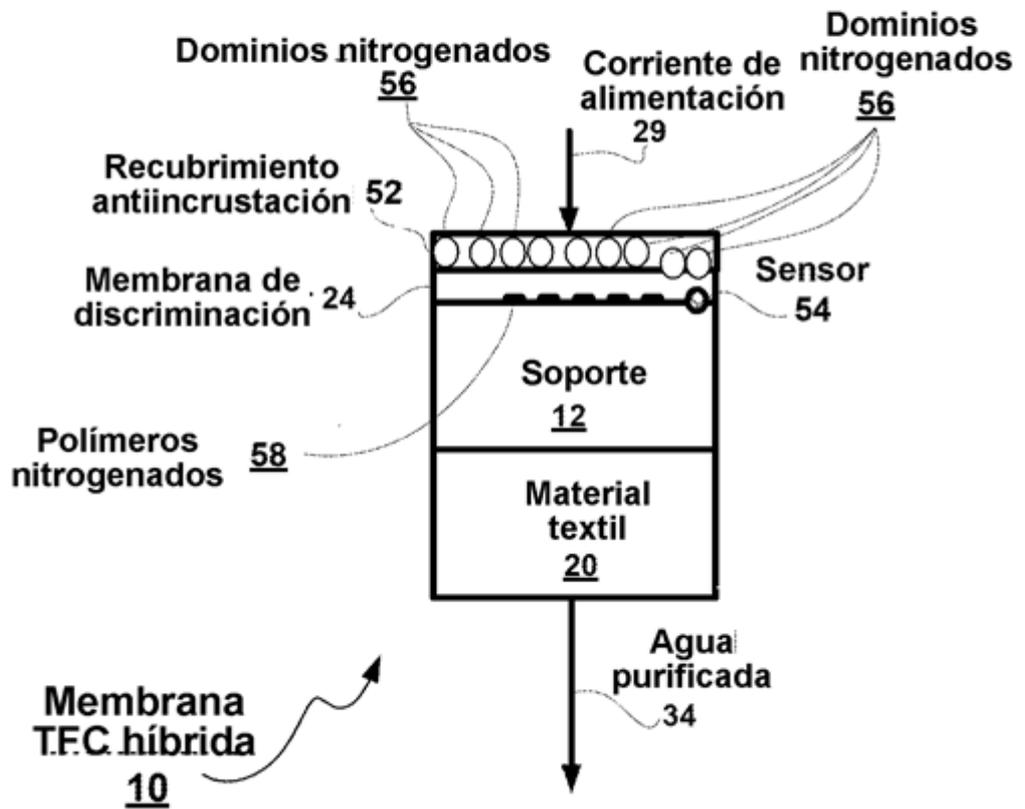


Fig. 17

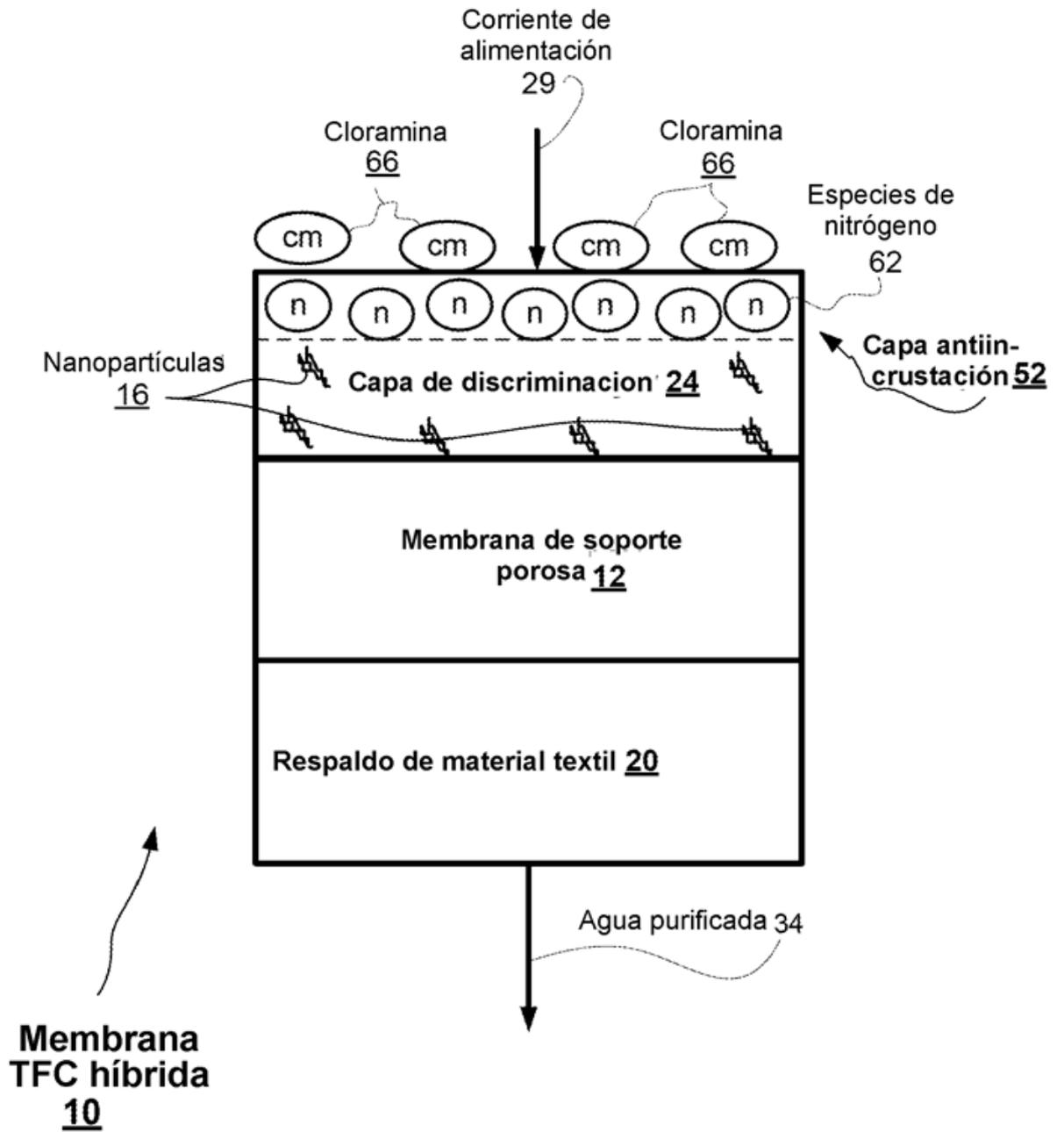


Fig. 18

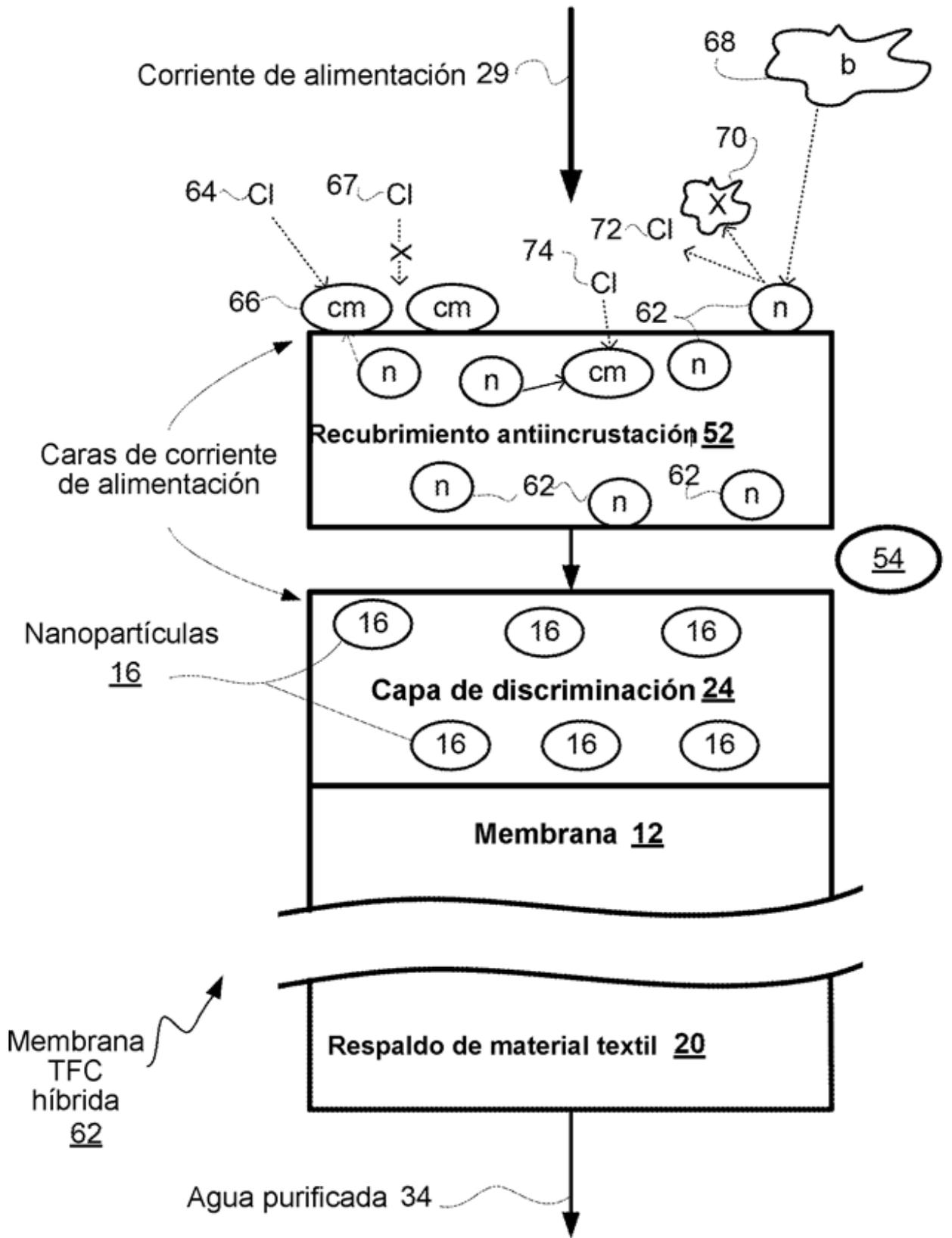


Fig. 19